固体物理概念题和习题指导

王矜奉 范希会 张承琚 编著

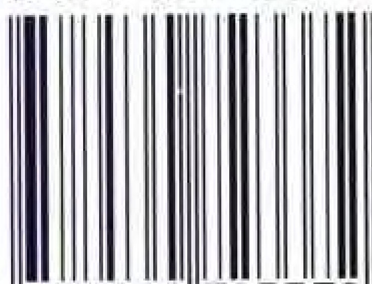


山东大学出版社



固体物理概念题和习题指导

责任编辑 陈岩 封面设计 张荔



ISBN 7-5607-2337-3

9 787560 723372 >

O · 156 定价： 15.00元

固体物理概念题和习题指导

王矜奉　范希会　张承琚　编著

山东大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

固体物理概念题和习题指导/王矜奉，范希会，张承琚编著.
—济南:山东大学出版社，2001.9（2002.3重印）

ISBN 7-5607-2337-3

Ⅰ.固... Ⅱ.①王...②范...③张... Ⅲ.固体物理学
—高等学校—解题 Ⅳ.048-44

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第059818号

山东大学出版社出版发行

(山东省济南市山大南路27号 邮政编码:250100)

山东省新华书店经销

山东省恒兴实业总公司印刷厂印刷

850×1168毫米 1/32 8.5印张 221千字

2001年9月第1版 2002年3月第2次印刷

印数：3401-4900册

定价：15.00元

前　言

20 世纪 80 年代国内曾出版过《固体物理习题解答》一类的教学参考书，这些教学参考书对我国高等学校固体物理的教学起到了推动和促进作用. 自从恢复高考制度以来，我国的固体物理教学有了很大的进步，特别是研究生入学考试，更大大推动了固体物理概念题和习题的积累和发展. 为了进一步加强授课老师和学生对固体物理基本概念的理解和掌握，为了适应新的 21 世纪的发展，很有必要出版一本增添概念题、丰富加强习题的新的固体物理教学指导参考书.

从20 世纪80 年代初以来，王矜奉教授针对固体物理授课中和学生学习中的难点和疑点，进行了长期深入的研究，发表了十余篇研究论文，编著了《固体物理教程》. 该教程在晶格的旋转对称性证明、晶体的 X 光衍射、几何结构因子与衍射强度关系、固体弹性理论、马德隆常数的计算、晶格的简正振动、长波近似、费米面与布里渊区边界正交、布洛赫定理的证明、能带的紧束缚方法、磁化率与能态密度、金属接触电势差、纯金属电阻率等固体物理基本问题上，采取了新的处理方法或做了较大改进. 在《固体物理教程》每章后面，都分别给出了相当数量的思考题和习题. 大部分思考题是作者长期积累的教学心得，有不少习题是作者自行设计或积累的全国各高校研究生入学富有创意的考题.

《固体物理教程》被不少兄弟院校选为教材或教学参考书. 使用者普遍反映，该教材对固体物理的难点和疑点作出了剖析和论

证，问题的来龙去脉清晰，是很有特色的教材．由于《固体物理教程》的思考题和习题很有新意，很多兄弟院校的师生多次恳请作者能将该书的思考题和习题单独出一本解答．在“国家理科基地创建名牌课程项目”的支持下，在访问学者范希会教授的通力合作下，我们对《固体物理教程》的思考题和习题进行了全面解答，编撰出《固体物理概念题和习题指导》这一教学参考书．可以预见，该教学参考书，对增强教师对固体物理的驾驭能力，提高学生们对固体物理基础理论的理解能力，启迪学生的智力，提高学生的自学能力，培养他们的创新意识，都是大有裨益的．

在《固体物理概念题和习题指导》的编写中，王矜奉教授参加了第一、第二、第三、第四和第五章习题的解答，解答了第六章的全部习题和所有各章的思考题，绘制了全部插图．范希会教授在第一、第二、第三、第四和第五章习题的解答中做了大量工作．张承琚教授参加了第一和第二章习题的解答．在《固体物理概念题和习题指导》的编写中，作者参考了20世纪80年代国内出版的固体物理教学参考书，参考书目列在书后．

刘宜华教授提供了个人对固体物理习题的积累和解答，在此对刘宜华教授的帮助表示衷心的感谢．

由于作者学识有限，书中难免有疏漏、不当甚至谬误之处．切望学界专家和读者给予批评指教，以便日后修改、订正．

本书得到教育部“国家理科基地创建名牌课程项目”的资助．

作　者

2001年6月于山东大学物理系

目　录

本书主要符号

符号	含义
a	晶格常数
$\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$	原胞基矢
$\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$	晶胞基矢
$\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b}^*,\boldsymbol{c}^*$	倒格晶胞基矢
$\boldsymbol{b}_1,\boldsymbol{b}_2,\boldsymbol{b}_3$	倒格原胞基矢
$\boldsymbol{B}$	磁感应强度
C	浓度
C_V	定容热容量
C_{IJ}	弹性劲度常数
$\boldsymbol{D}$	电位移
$D(\omega)$	格波模式密度
d	晶面间距
$d_{h_1h_2h_3}$	晶面间距
d_{hkl}	晶面间距
$\boldsymbol{E}$	电场强度
E	能量
E_F	费密能量
E_g	能隙

e	电子电荷
f	原子散射因子,费密分布函数,力
$\boldsymbol{F}$	力
F	自由能
h	普朗克常数
$\hbar$	$h/2\pi$
H	哈密顿量
$\boldsymbol{J}, \boldsymbol{j}$	电流密度,粒子流密度
$\boldsymbol{k}, k$	波矢
k	热导系数(热导率)
K	体积弹性模量
$\boldsymbol{K}_h, \boldsymbol{K}_m, \boldsymbol{K}_n$	倒格矢
M, m	质量
m^*	有效质量
$\bar{l}$	平均自由程
N	原胞数目,原子数目
n	衍射级数,原子数目,缺陷数目
$\boldsymbol{n}$	单位法矢量
p	公因数,压强
Q	简正坐标
q	波矢,热能流密度
$\boldsymbol{R}, \boldsymbol{R}_m, \boldsymbol{R}_n$	正格矢
R	普适气体常数
$\boldsymbol{r}$	位置矢量
r	原子间距

S	熵，面积
S_{ij}, S_I	应变
S_{IJ}	弹性顺度常数
T	温度，应力，周期
T_F	费密温度
T_{ij}, T_I	应力
t	时间
$\boldsymbol{u}$, u	原子位移，质点位移，能量
U	结合能，原子相互作用能
V、V_c	体积
$\boldsymbol{v}$	速度
v	速度，圆频率
v_d	漂移速度
v_F	费密速度
W	微观状态数
α, α_V	线膨胀系数，体膨胀系数
β	恢复力系数
γ	格林爱森常数
δ_{ij}	克朗内克尔符号
δ	微小相对变化量，δ 函数
$\boldsymbol{\varepsilon}$	电场强度
ε	介电常数
ε_0	真空介电常数
φ, Ψ	波函数
λ	波长

μ	系数
θ	角度
Θ_D	德拜温度
Θ_E	爱因斯坦温度
ρ	质量密度,电阻率
σ	电导率
τ	弛豫时间,体积
ω	角频率
ω_D	德拜频率
ω_A	声学波频率
ω_O	光学波频率
Ω	原胞体积
Ω^*	倒格原胞体积

第一章　晶体的结构

思　考　题

1. 以堆积模型计算由同种原子构成的同体积的体心和面心立方晶体中的原子数之比.

[解　答]

设原子的半径为R,体心立方晶胞的空间对角线为$4R$,晶胞的边长为$4R/\sqrt{3}$,晶胞的体积为$(4R/\sqrt{3})^3$,一个晶胞包含两个原子,一个原子占的体积为$(4R/\sqrt{3})^3/2$,单位体积晶体中的原子数为$2/(4R/\sqrt{3})^3$;面心立方晶胞的边长为$4R/\sqrt{2}$,晶胞的体积为$(4R/\sqrt{2})^3$,一个晶胞包含四个原子,一个原子占的体积为$(4R/\sqrt{2})^3/4$,单位体积晶体中的原子数为$4/(4R/\sqrt{2})^3$. 因此,同体积的体心和面心立方晶体中的原子数之比为$\left(\sqrt{\frac{3}{2}}\right)^3/2=0.919$.

2. 解理面是面指数低的晶面还是指数高的晶面？为什么？

[解　答]

晶体容易沿解理面劈裂,说明平行于解理面的原子层之间的结合力弱,即平行解理面的原子层的间距大. 因为面间距大的晶

面族的指数低,所以解理面是面指数低的晶面.

3. 基矢为$\boldsymbol{a}_1=a\boldsymbol{i}$,$\boldsymbol{a}_2=a\boldsymbol{j}$,$\boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})$的晶体为何种结构?若$\boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})+\frac{3a}{2}\boldsymbol{i}$,又为何种结构?为什么?

[解 答]

由已知条件,可计算出晶体的原胞的体积

$$\Omega=\boldsymbol{a}_1\cdot|\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3|=\frac{a^3}{2}.$$

由原胞的体积推断,晶体结构为体心立方. 按照本章习题14,我们可以构造新的矢量

$$\boldsymbol{u}=\boldsymbol{a}_3-\boldsymbol{a}_1=\frac{a}{2}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),$$

$$\boldsymbol{v}=\boldsymbol{a}_3-\boldsymbol{a}_2=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),$$

$$\boldsymbol{w}=\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2-\boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}).$$

$\boldsymbol{u},\boldsymbol{v},\boldsymbol{w}$对应体心立方结构. 根据14题可以验证,$\boldsymbol{u},\boldsymbol{v},\boldsymbol{w}$满足选作基矢的充分条件. 可见基矢为$\boldsymbol{a}_1=a\boldsymbol{i}$,$\boldsymbol{a}_2=a\boldsymbol{j}$,$\boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k})$的晶体为体心立方结构.

若

$$\boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})+\frac{3a}{2}\boldsymbol{i},$$

则晶体的原胞的体积

$$\Omega=\boldsymbol{a}_1\cdot|\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3|=\frac{a^3}{2},$$

该晶体仍为体心立方结构.

4. 若$\boldsymbol{R}_{l_1l_2l_3}$与$\boldsymbol{R}_{hkl}$平行,$\boldsymbol{R}_{hkl}$是否是$\boldsymbol{R}_{l_1l_2l_3}$的整数倍?以体心立方

和面心立方结构证明之.

[解 答]

若 $\boldsymbol{R}_{l_1l_2l_3}$ 与 $\boldsymbol{R}_{hkl}$ 平行，$\boldsymbol{R}_{hkl}$ 一定是 $\boldsymbol{R}_{l_1l_2l_3}$ 的整数倍. 对体心立方结构，由《固体物理教程》(1.2)式可知

$$\boldsymbol{a}=\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3,\boldsymbol{b}=\boldsymbol{a}_3+\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{c}=\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2,$$

$\boldsymbol{R}_{hkl}=h\boldsymbol{a}+k\boldsymbol{b}+l\boldsymbol{c}=(k+l)\boldsymbol{a}_1+(l+h)\boldsymbol{a}_2+(h+k)\boldsymbol{a}_3=p\boldsymbol{R}_{l_1l_2l_3}=p(l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3)$，其中 p 是 $(k+l)$、$(l+h)$ 和 $(h+k)$ 的公约(整)数.

对于面心立方结构，由《固体物理教程》(1.3)式可知，

$$\boldsymbol{a}=-\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3,\boldsymbol{b}=\boldsymbol{a}_1-\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3,\boldsymbol{c}=\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2-\boldsymbol{a}_3,$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{R}_{hkl}&=h\boldsymbol{a}+k\boldsymbol{b}+l\boldsymbol{c}\\&=(-h+k+l)\boldsymbol{a}_1+(h-k+l)\boldsymbol{a}_2+(h+k-l)\boldsymbol{a}_3\\&=p'\boldsymbol{R}_{l_1l_2l_3}\\&=P'(l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3),\end{aligned}$$

其中 P' 是 $(-h+k+l)$，$(h-k+l)$ 和 $(h+k-l)$ 的公约(整)数.

5. 晶面指数为(123)的晶面 ABC 是离原点 O 最近的晶面，OA，OB 和 OC 分别与基矢 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$ 和 $\boldsymbol{a}_3$ 重合，除 O 点外，OA，OB 和 OC 上是否有格点？若 ABC 面的指数为(234)，情况又如何？

[解 答]

晶面族(123)截 $\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$ 和 $\boldsymbol{a}_3$ 分别为1，2，3等份，ABC 面是离原点 O 最近的晶面，OA 的长度等于的 $\boldsymbol{a}_1$ 长度，OB 的长度等于 $\boldsymbol{a}_2$ 的长度的1/2，OC 的长度等于 $\boldsymbol{a}_3$ 的长度的1/3，所以只有 A 点是格点. 若 ABC 面的指数为(234)的晶面族，则 A、B 和 C 都不是格点.

6. 验证晶面($\bar{2}10$)，($\bar{1}11$)和(012)是否属于同一晶带. 若是同一晶带，其带轴方向的晶列指数是什么？

［解　答］

由习题12可知，若$(\bar{2}10)$，$(\bar{1}11)$和(012)属于同一晶带，则由它们构成的行列式的值必定为0. 可以验证

$$\begin{vmatrix} \bar{2} & 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \end{vmatrix} = 0,$$

说明$(\bar{2}10)$、$(\bar{1}11)$和(012)属于同一晶带.

晶带中任两晶面的交线的方向即是带轴的方向. 由习题13可知，带轴方向晶列$[l_1l_2l_3]$的取值为

$$l_1 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{vmatrix} = 1, l_2 = \begin{vmatrix} 0 & \bar{2} \\ 1 & \bar{1} \end{vmatrix} = 2, \ l_3 = \begin{vmatrix} \bar{2} & 1 \\ \bar{1} & 1 \end{vmatrix} = -1.$$

7. 带轴为[001]的晶带各晶面，其面指数有何特点？

［解　答］

带轴为[001]的晶带各晶面平行于[001]方向，即各晶面平行于晶胞坐标系的$\boldsymbol{c}$轴或原胞坐标系的$\boldsymbol{a}_3$轴，各晶面的面指数形为$(hk0)$或(h_1h_20)，即第三个数字一定为0.

8. 与晶列$[l_1l_2l_3]$垂直的倒格面的面指数是什么？

［解　答］

正格子与倒格子互为倒格子. 正格子晶面$(h_1h_2h_3)$与倒格式$\boldsymbol{K}_h = h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3$垂直，则倒格晶面$(l_1l_2l_3)$与正格矢$\boldsymbol{R}_l = l_1\boldsymbol{a}_1 + l_2\boldsymbol{a}_2 + l_3\boldsymbol{a}_3$正交. 即晶列$[l_1l_2l_3]$与倒格面$(l_1l_2l_3)$垂直.

9. 在结晶学中，晶胞是按晶体的什么特性选取的？

［解　答］

在结晶学中，晶胞选取的原则是既要考虑晶体结构的周期性

又要考虑晶体的宏观对称性.

10. 六角密积属何种晶系？一个晶胞包含几个原子？

[解　答]

六角密积属六角晶系，一个晶胞(平行六面体)包含两个原子.

11. 体心立方元素晶体，[111]方向上的结晶学周期为多大？实际周期为多大？

[解　答]

结晶学的晶胞，其基矢为$\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$，只考虑由格矢$\boldsymbol{R}=h\boldsymbol{a}+k\boldsymbol{b}+l\boldsymbol{c}$构成的格点. 因此，体心立方元素晶体[111]方向上的结晶学周期为$\sqrt{3}a$，但实际周期为$\sqrt{3}a/2$.

12. 面心立方元素晶体中最小的晶列周期为多大？该晶列在哪些晶面内？

[解　答]

周期最小的晶列一定在原子面密度最大的晶面内. 若以密堆积模型，则原子面密度最大的晶面就是密排面. 由《固体物理教程》图1.9可知密勒指数(111)[可以证明原胞坐标系中的面指数也为(111)]是一个密排面晶面族，最小的晶列周期为$\sqrt{2}a/2$. 根据同族晶面族的性质，周期最小的晶列处于{111}面内.

13. 在晶体衍射中，为什么不能用可见光？

[解　答]

晶体中原子间距的数量级为10^{-10}米，要使原子晶格成为光波的衍射光栅，光波的波长应小于10^{-10}米. 但可见光的波长为7.6～4.0×10^{-7}米，是晶体中原子间距的1000倍. 因此，在晶体衍射中，

不能用可见光.

14. 高指数的晶面族与低指数的晶面族相比,对于同级衍射,哪一晶面族衍射光弱?为什么?

[解 答]

对于同级衍射,高指数的晶面族衍射光弱,低指数的晶面族衍射光强. 低指数的晶面族面间距大,晶面上的原子密度大,这样的晶面对射线的反射(衍射)作用强. 相反,高指数的晶面族面间距小,晶面上的原子密度小,这样的晶面对射线的反射(衍射)作用弱. 另外,由布拉格反射公式

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$$

可知,面间距d_{hkl}大的晶面,对应一个小的光的掠射角θ. 面间距d_{hkl}小的晶面,对应一个大的光的掠射角θ. θ越大,光的透射能力就越强,反射能力就越弱.

15. 温度升高时,衍射角如何变化? X光波长变化时,衍射角如何变化?

[解 答]

温度升高时,由于热膨胀,面间距d_{hkl}逐渐变大. 由布拉格反射公式

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$$

可知,对应同一级衍射,当X光波长不变时,面间距d_{hkl}逐渐变大,衍射角θ逐渐变小. 所以温度升高,衍射角变小.

当温度不变,X光波长变大时,对于同一晶面族,衍射角θ随之变大.

16. 体心立方元素晶体,密勒指数(100)和(110)面,原胞坐标系中的一级衍射,分别对应晶胞坐标系中的几级衍射?

[解　答]

对于体心立方元素晶体，对应密勒指数(100)的原胞坐标系的面指数可由《固体物理教程》(1.34)式求得为$(\bar{1}11)$，$p'=1$. 由(1.33)式可知，$\boldsymbol{K}_h=2\boldsymbol{K}_{hkl}$；由(1.16)和(1.18)两式可知，$d_{h_1h_2h_3}=d_{hkl}/2$；再由(1.26)和(1.27)两式可知，$n'=2n$. 即对于体心立方元素晶体，对应密勒指数(100)晶面族的原胞坐标系中的一级衍射，对应晶胞坐标系中的二级衍射.

对于体心立方元素晶体，对应密勒指数(110)的原胞坐标系的面指数可由(1.34)式求得为(001)，$p'=2$. 由(1.33)式可知，$\boldsymbol{K}_h=\boldsymbol{K}_{hkl}$；由(1.16)和(1.18)两式可知，$d_{h_1h_2h_3}=d_{hkl}$；再由(1.26)和(1.27)两式可知，$n'=n$，即对于体心立方元素晶体，对应密勒指数(110)晶面族的原胞坐标系中的一级衍射，对应晶胞坐标系中的一级衍射.

17. 由KCl的衍射强度与衍射面的关系，说明KCl的衍射条件与简立方元素晶体的衍射条件等效.

[解　答]

Cl和K是与Ar相邻的两个元素，当Cl原子俘获K原子最外层的一个电子结合成典型的离子晶体后，Cl^-与K^+的最外壳层都为满壳层，原子核外的电子数和壳层数都相同，它们的离子散射因子都相同. 因此，对X光衍射来说，可把Cl^-与K^+看成同一种原子. KCl与NaCl结构相同，因此，对X光衍射来说，KCl的衍射条件与简立方元素晶体等效.

由KCl的衍射强度与衍射面的关系也能说明KCl的衍射条件与简立方元素晶体的衍射条件等效. 一个KCl晶胞包含4个K^+离子和4个Cl^-离子，它们的坐标

$$K^+:(000)\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)\left(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\right)\left(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$$

Cl^-：$(\frac{1}{2}00)(0\ \frac{1}{2}0)(00\ \frac{1}{2})(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$

由《固体物理教程》(1.45)式可求得衍射强度I_{hkl}与衍射面(hkl)的关系

$$I_{hkl}=\{f_{K^+}\cdot[1+\cos n\pi(h+k)+\cos n\pi(k+l)+\cos n\pi(l+h)]+ f_{Cl^-}\cdot[\cos nh\pi+\cos nk\pi+\cos nl\pi+\cos n\pi(h+k+l)]\}^2$$

由于f_{K^+}等于f_{Cl^-}，所以由上式可得出衍射面指数nh，nk，nl全为偶数时，衍射强度才极大. 衍射面指数的平方和$(nh)^2+(nk)^2+(nl)^2$：4，8，12，16，20，24……. 以上诸式中的n由

$$2\frac{a}{\sqrt{(nh)^2+(nk)^2+(nl)^2}}\sin\theta=\lambda$$

决定. 如果从X光衍射的角度把KCl看成简立方元素晶体，则其晶格常数为$a'=a/2$，布拉格反射公式化为

$$2\frac{a'}{\sqrt{(n'h)^2+(n'k)^2+(n'l)^2}}\sin\theta=\lambda$$

显然$n=2n'$，衍射面指数平方和$(n'h)^2+(n'k)^2+(n'l)^2$：1，2，3，4，5，6……，这正是简立方元素晶体的衍射规律.

18. 金刚石和硅、锗的几何结构因子有何异同?

[解 答]

几何结构因子的表达式(《固体物理教程》(1.44)式)

$$F_{hkl}=\sum_{j=1}^{t}f_j e^{i2n\pi(hu_j+kv_j+lw_j)},$$

其中u_j，v_j，w_j是任一个晶胞内，第j个原子的位置矢量在$\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$轴上投影的系数. 金刚石和硅、锗具有相同的结构，尽管它们的$\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$大小不相同，但第j个原子的位置矢量在$\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$轴上投影的系数相同. 如果认为晶胞内各个原子的散射因子f_j都一样，则几何结构因子化为

$$F_{hkl}=f\sum_{j=1}^{s}e^{i2n\pi(hu_j+kv_j+lw_j)},$$

在这种情况下金刚石和硅、锗的几何结构因子的求和部分相同.由于金刚石和硅、锗原子中的电子数和分布不同,几何结构因子中的原子散射因子 f 不会相同.

19. 旋转单晶法中,将胶片卷成以转轴为轴的圆筒,胶片上的感光线是否等间距?

[**解　答**]

旋转单晶法中,将胶片卷成以转轴为轴的圆筒,衍射线构成了一个个圆锥面.如果胶片上的感光线如图1.1所示是等间距,则应有关系式

$$\tan\varphi_m=\frac{md}{R}.$$

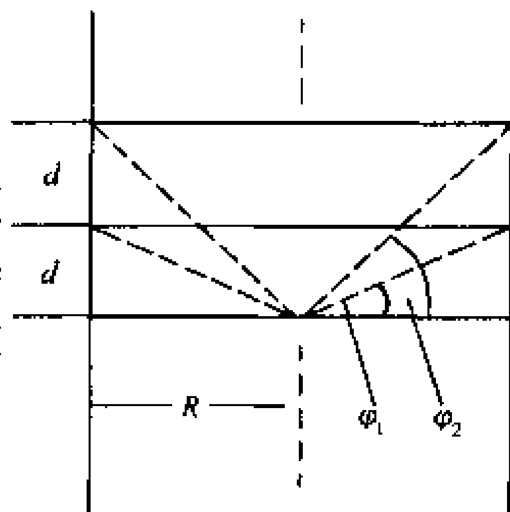


图1.1　胶片上设想的感光线

其中 R 是圆筒半径,d 是假设等间距的感光线间距,φ 是各个圆锥面与垂直于转轴的平面的夹角.由该关系式可得

$$\sin\varphi_m=\frac{md}{R\sqrt{1+\frac{m^2d^2}{R^2}}},$$

即 $\sin\varphi_m$ 与整数 m 不成正比.但可以证明

$$\sin\varphi_m=\frac{mp\lambda}{a\sqrt{h^2+k^2+l^2}}.$$

即 $\sin\varphi_m$ 与整数 m 成正比(参见本章习题23).也就是说,旋转单晶法中,将胶片卷成以转轴为轴的圆筒,胶片上的感光线不是等间距的.

20. 如《固体物理教程》图1.33所示，哪一个衍射环感光最重？为什么？

[**解　答**]

最小衍射环感光最重. 由布拉格反射公式

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$$

可知，对应掠射角θ最小的晶面族具有最大的面间距. 面间距最大的晶面上的原子密度最大，这样的晶面对射线的反射（衍射）作用最强. 最小衍射环对应最小的掠射角，它的感光最重.

习　题

1. 以刚性原子球堆积模型，计算以下各结构的致密度分别为：

(1) 简立方，$\frac{\pi}{6}$；　(2) 体心立方$\frac{\sqrt{3}}{8}\pi$；

(3) 面心立方，$\frac{\sqrt{2}}{6}\pi$；　(4) 六角密积，$\frac{\sqrt{2}}{6}\pi$；

(5) 金刚石结构，$\frac{\sqrt{3}}{16}\pi$.

[**解　答**]

设想晶体是由刚性原子球堆积而成. 一个晶胞中刚性原子球占据的体积与晶胞体积的比值称为结构的致密度.

设n为一个晶胞中的刚性原子球数，r表示刚性原子球半径，V表示晶胞体积，则致密度

$$\rho=\frac{n\frac{4}{3}\pi r^3}{V}.$$

(1) 对简立方晶体，任一个原子有6个最近邻，若原子以刚性球堆积，如图1.2所示，中心在1，2，3，4处的原子球将依次相切. 因为$a=2r$，$V=a^3$，晶胞内包含1个原子，所以

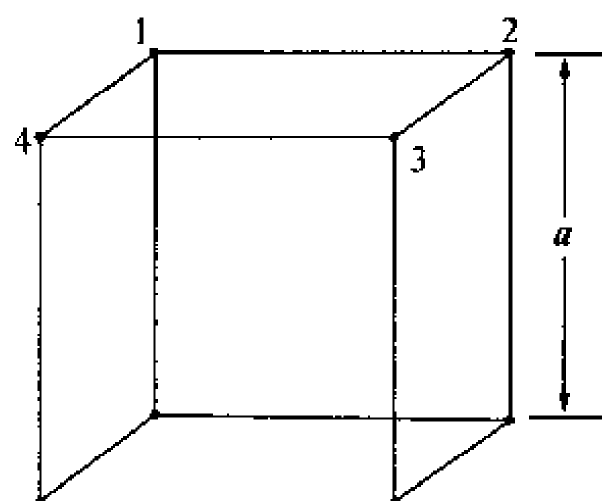


图1.2　简立方晶胞

$$\rho=\frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^{3}}{a^{3}}=\frac{\pi}{6}.$$

(2) 对体心立方晶体，任一个原子有8个最近邻，若原子以刚性球堆积，如图1.3所示，体心位置O的原子与处在8个角顶位置的原子球相切. 因为晶胞空间对角线的长度为$\sqrt{3}a=4r$，$V=a^{3}$，晶胞内包含2个原子，所以

$$\rho=\frac{2\times\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{3}a}{4}\right)^{3}}{a^{3}}=\frac{\sqrt{3}\pi}{8}.$$

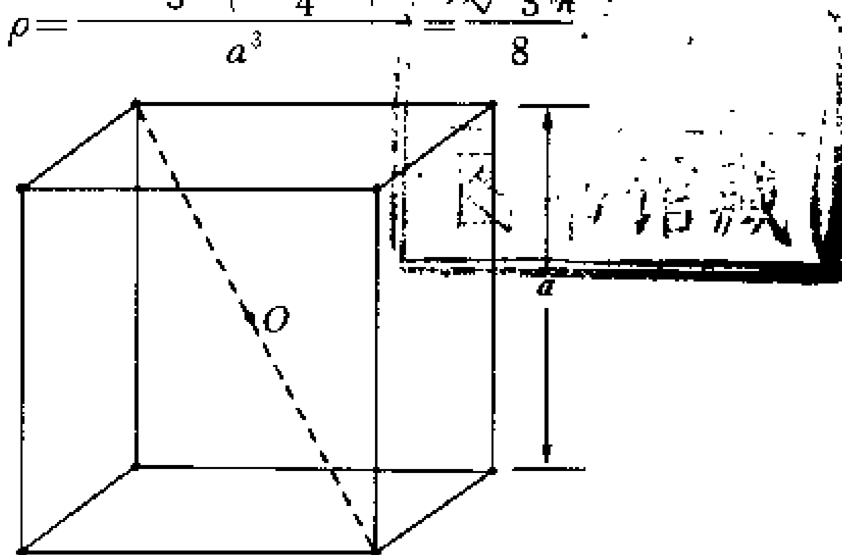


图1.3　体心立方晶胞

(3) 对面心立方晶体，任一个原子有12个最近邻，若原子以刚性球堆积，如图1.4所示，中心位于角顶的原子与相邻的3个面

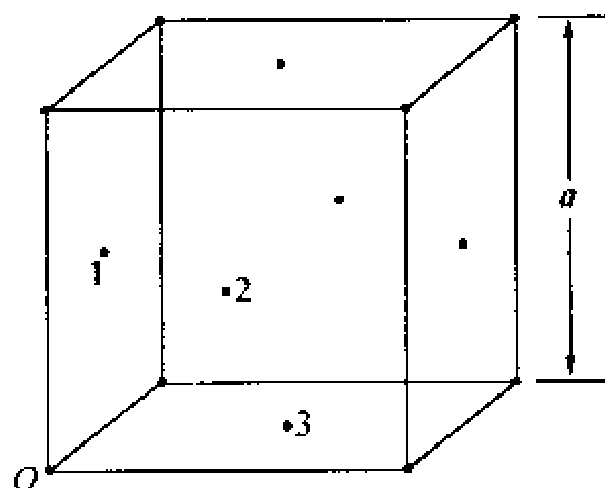


图1.4 面心立方晶胞

心原子球相切. 因为$\sqrt{2}a=4r$, $V=a^3$, 1个晶胞内包含4个原子，所以

$$\rho=\frac{4\times\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{2}a}{4}\right)^3}{a^3}=\frac{\sqrt{2}\pi}{6}.$$

(4) 对六角密积结构，任一个原子有12个最近邻，若原子以刚性球堆积，如图1.5所示，中心在1的原子与中心在2,3,4的原子相切，中心在5的原子与中心在6,7,8的原子相切，晶胞内的原

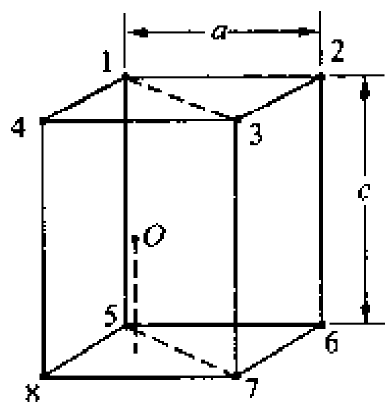


图1.5 六角晶胞

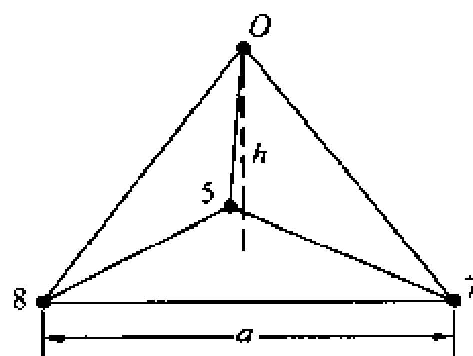


图1.6 正四面体

子O与中心在1,3,4,5,7,8处的原子相切,即O点与中心在5,7,8处的原子分布在正四面体的四个顶上. 因为四面体的高

$$h=\sqrt{\frac{2}{3}}a=2\sqrt{\frac{2}{3}}r=\frac{c}{2},$$

晶胞体积

$$V=ca^2\sin 60°=\frac{\sqrt{3}}{2}ca^2,$$

一个晶胞内包含两个原子,所以

$$\rho=\frac{2\times\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3}{\frac{\sqrt{3}}{2}ca^2}=\frac{\sqrt{2}\pi}{6}.$$

(5) 对金刚石结构,任一个原子有4个最近邻,若原子以刚性球堆积,如图1.7所示,中心在空间对角线四分之一处的O原子与中心在1,2,3,4处的面心原子相切. 因为

$$\sqrt{3}a=8r,$$

晶胞体积

$$V=a^3,$$

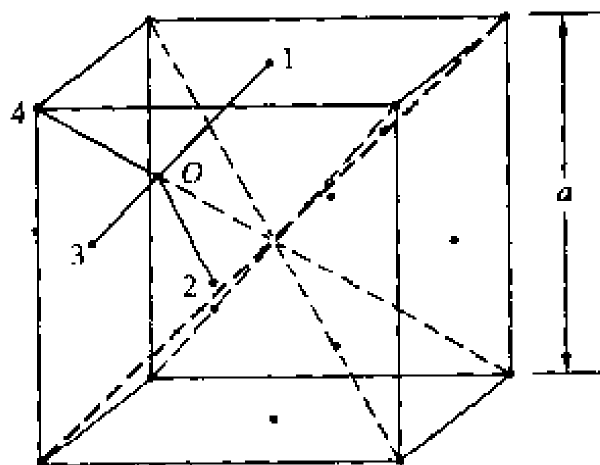


图1.7　金刚石结构

一个晶胞内包含8个原子,所以

$$\rho=\frac{8\times\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{3}a}{8}\right)^3}{a^3}=\frac{\sqrt{3}\pi}{16}.$$

2. 在立方晶胞中,画出(101),(021),($1\bar{2}2$),和($2\bar{1}0$)晶面.

[**解 答**]

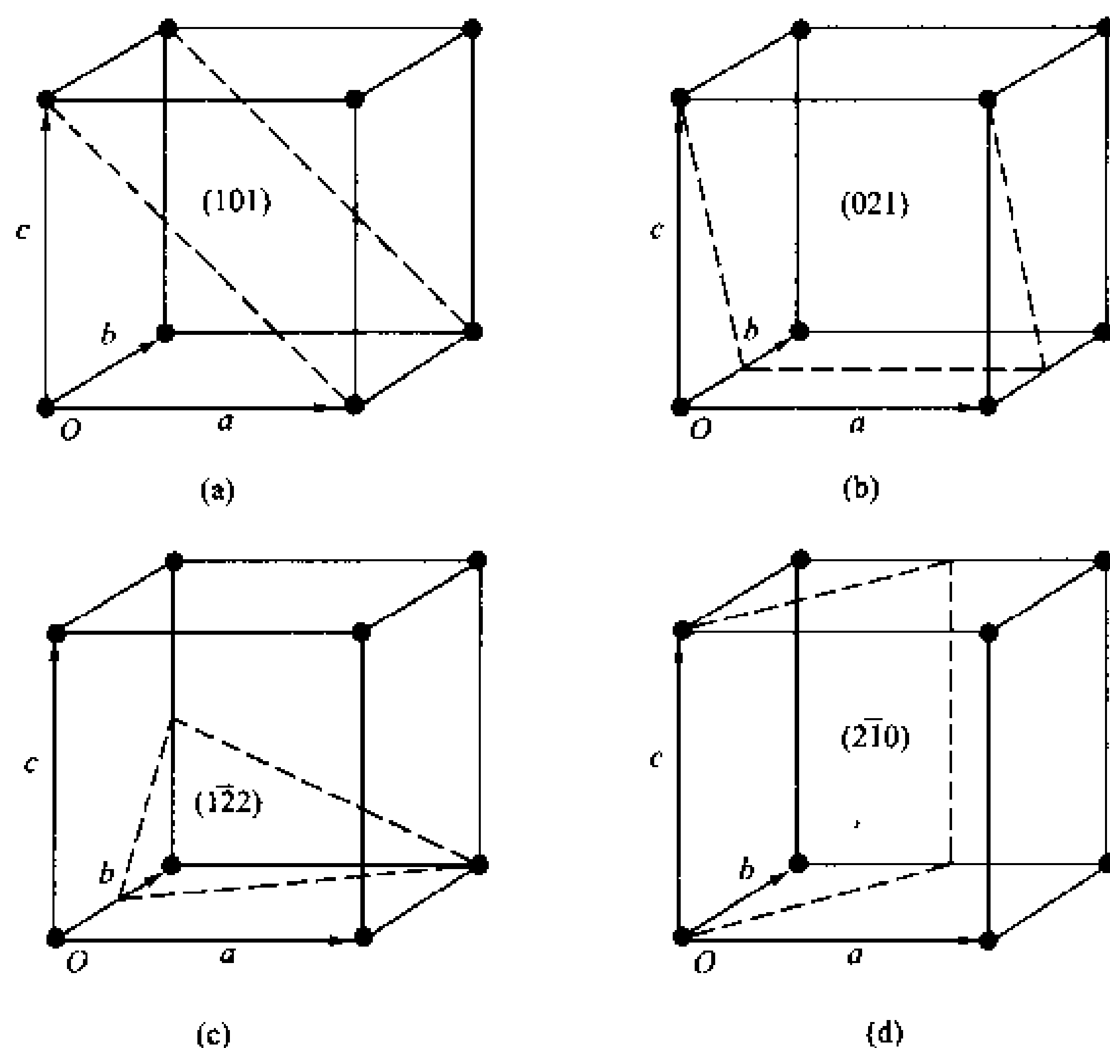


图1.8 (a)(101)面,(b)(021),(c)($1\bar{2}2$)面,(d)($2\bar{1}0$ 面)

图1.8中虚线标出的面即是所求的晶面.

3. 如图1.9所示,在六角晶系中,晶面指数常用($hkml$)表示,

它们代表一个晶面在基矢的截距分别为$\frac{a_1}{h}$,$\frac{a_2}{k}$,$\frac{a_3}{m}$,在c轴上的截距为$\frac{c}{l}$.

证明:$h+k=-m$,并求出$O'A_1A_3$,$A_1A_3B_3B_1$,$A_2B_2B_5A_5$和$A_1A_3A_5$四个面的面指数.

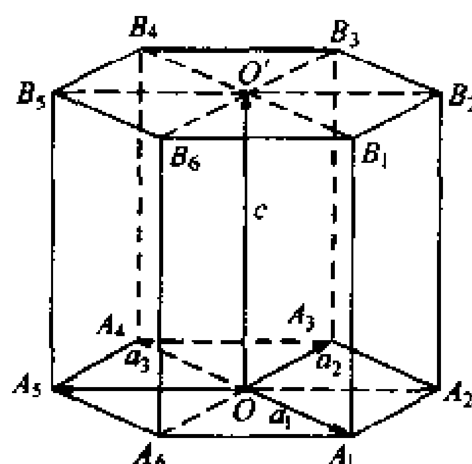


图1.9 六角晶胞对称画法

[解 答]

设d是晶面族$(hkml)$的面间距,$\boldsymbol{n}$是晶面族的单位法矢量. 晶面族$(hklm)$中最靠近原点的晶面在$\boldsymbol{a}_1$,$\boldsymbol{a}_2$,$\boldsymbol{a}_3$,$\boldsymbol{c}$轴上的截距分别为a_1/h,a_2/k,a_3/m,c/l所以有

$$\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{n}=hd,$$

$$\boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{n}=kd,$$

$$\boldsymbol{a}_3\cdot\boldsymbol{n}=md.$$

因为

$$\boldsymbol{a}_3=-(\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3),$$

所以

$$\boldsymbol{a}_3\cdot\boldsymbol{n}=-(\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3)\cdot\boldsymbol{n}.$$

由上式得到

$$md=-(hd+kd),$$

即

$$m=-(h+k).$$

由图可得到： $O'A_1A_3$ 晶面的面指数为$(11\bar{2}1)$，

$A_1A_3B_3B_1$ 晶面的面指数为$(11\bar{2}0)$，

$A_2B_2B_5A_5$ 晶面的面指数为$(1\bar{1}00)$，

$A_1A_3A_5$ 晶面的面指数为(0001).

4. 设某一晶面族的面间距为d，三个基矢$\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$的末端分别落在离原点的距离为$h_1d,h_2d,h_3d$的晶面上，试用反证法证明：$h_1,h_2,h_3$是互质的.

[解 答]

设该晶面族的单位法矢量为$\boldsymbol{n}$，由已知条件可得

$$\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{n}=h_1d,\ \boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{n}=h_2d,\ \boldsymbol{a}_3\cdot\boldsymbol{n}=h_3d.$$

假定h_1,h_2,h_3不是互质数，且公约数$p\neq1$，即

$$h_1=pk_1,\ h_2=pk_2,\ h_3=pk_3,$$

k_1,k_2,k_3是互质的整数，则有

$$\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{n}=pk_1d,\ \boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{n}=pk_2d,\ \boldsymbol{a}_3\cdot\boldsymbol{n}=pk_3d.$$

今取离原点最近的晶面上的一个格点，该格点的位置矢量为

$$\boldsymbol{r}=l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3,$$

由于l_1,l_2,l_3必定是整数，而且

$$\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{n}=d=l_1\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{n}+l_2\boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{n}+l_3\boldsymbol{a}_3\cdot\boldsymbol{n},$$

于是得到

$$pk_1l_1+pk_2l_2+pk_3l_3=1.$$

由上式可得

$$k_1l_1+k_2l_2+k_3l_3=\frac{1}{p}.$$

上式左端是整数，右端是分数，显然是不成立的. 矛盾的产生是p为不等于1的整数的假定. 也就是说，p只能等于1，即h_1,h_2,h_3一定是互质数.

5. 证明在立方晶系中，晶列$[hkl]$与晶面(hkl)正交，并求晶面$(h_1k_1l_1)$与晶面$(h_2k_2l_2)$的夹角.

[解 答]

设d为晶面族(hkl)的面间距，$\boldsymbol{n}$为法向单位矢量，根据晶面族的定义，晶面族(hkl)将$\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$分别截为$|h|$,$|k|$,$|l|$等份，即

$$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{n}=a\cos(\boldsymbol{a},\boldsymbol{n})=hd,$$
$$\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{n}=b\cos(\boldsymbol{b},\boldsymbol{n})=kd,$$
$$\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{n}=c\cos(\boldsymbol{c},\boldsymbol{n})=ld.$$

于是有

$$\boldsymbol{n}=h\frac{d}{a}\boldsymbol{i}+k\frac{d}{a}\boldsymbol{j}+l\frac{d}{a}\boldsymbol{k}$$
$$=\frac{d}{a}(h\boldsymbol{i}+k\boldsymbol{j}+l\boldsymbol{k}).\tag{1}$$

其中，$\boldsymbol{i}$,$\boldsymbol{j}$,$\boldsymbol{k}$分别为平行于$\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$三个坐标轴的单位矢量. 面晶列$[hkl]$的方向矢量为

$$\boldsymbol{R}=ha\boldsymbol{i}+ka\boldsymbol{j}+la\boldsymbol{k}$$
$$=a(h\boldsymbol{i}+k\boldsymbol{j}+l\boldsymbol{k}).\tag{2}$$

由(1)、(2)两式得

$$\boldsymbol{n}=\frac{d}{a^2}\boldsymbol{R},$$

即$\boldsymbol{n}$与$\boldsymbol{R}$平行. 因此晶列$[hkl]$与晶面(hkl)正交.

对于立方晶系，晶面$(h_1k_1l_1)$与晶面$(h_2k_2l_2)$的夹角，就是晶列

$$\boldsymbol{R}_1=h_1\boldsymbol{a}+k_1\boldsymbol{b}+l_1\boldsymbol{c}$$

与晶列

$$\boldsymbol{R}_2=h_2\boldsymbol{a}+k_2\boldsymbol{b}+l_2\boldsymbol{c}$$

的夹角. 设晶面$(h_1k_1l_1)$与晶面$(h_2k_2l_2)$的夹角为φ，由

$$\boldsymbol{R}_1\cdot\boldsymbol{R}_2=|\boldsymbol{R}_1||\boldsymbol{R}_2|\cos\varphi=\sqrt{h_1^2+k_1^2+l_1^2}\sqrt{h_2^2+k_2^2+l_2^2}a^2\cos\varphi$$

$$=h_1h_2a^2+k_1k_2a^2+l_1l_2a^2$$

得

$$\varphi=\cos^{-1}\left[\frac{h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2}{\sqrt{(h_1^2+k_1^2+l_1^2)(h_2^2+k_2^2+l_2^2)}}\right].$$

6. 如图1.10所示，B，C两点是面心立方晶胞上的两面心.

(1) 求ABC面的密勒指数；

(2) 求AC晶列的指数，并求相应原胞坐标系中的指数.

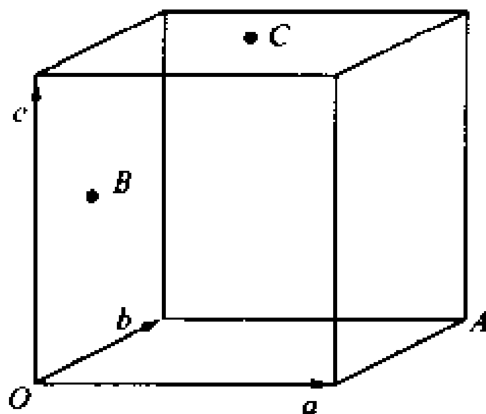


图1.10 面心立方晶胞

［解 答］

(1) 矢量$\overrightarrow{BA}$与矢量$\overrightarrow{BC}$的叉乘即是ABC面的法矢量.

$$\overrightarrow{BA}=\overrightarrow{OA}-\overrightarrow{OB}=(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})-\frac{1}{2}(\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})=\frac{1}{2}(2\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}-\boldsymbol{c}),$$

$$\overrightarrow{BC}=\overrightarrow{OC}-\overrightarrow{OB}=\left[\boldsymbol{c}+\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})\right]-\frac{1}{2}(\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c})=\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c}),$$

$$\overrightarrow{BA}\times\overrightarrow{BC}=\frac{1}{2}(2\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}-\boldsymbol{c})\times\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c})=\frac{a}{4}(\boldsymbol{a}-3\boldsymbol{b}-\boldsymbol{c}).$$

因为对立方晶系，晶列$[hkl]$与晶面族(hkl)正交，所以ABC面的密勒指数为$(\bar{1}31)$.

(2) $$\overrightarrow{AC}=\overrightarrow{OC}-\overrightarrow{OA}=\left[\boldsymbol{c}+\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})\right]-(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})$$

$$=-\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}-2\boldsymbol{c})].$$

可见 $\overrightarrow{AC}$ 与晶列$(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}-2\boldsymbol{c})$平行. 因此 AC 晶列的晶列指数为$[11\bar{2}]$.

由《固体物理教程》(1.3)式可得面心立方结构晶胞基矢与原胞基矢的关系

$$\boldsymbol{a}=-\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3,$$
$$\boldsymbol{b}=\boldsymbol{a}_1-\boldsymbol{a}_2+\boldsymbol{a}_3,$$
$$\boldsymbol{c}=\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2-\boldsymbol{a}_3.$$

晶列$(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}-2\boldsymbol{c})$可化为

$$(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}-2\boldsymbol{c})=-2(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_2-2\boldsymbol{a}_3).$$

由上式可知,AC 晶列在原胞坐标系中的指数为$[11\bar{2}]$.

7. 试证面心立方的倒格子是体心立方；体心立方的倒格子是面心立方.

［**解　答**］

设与晶轴$\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$平行的单位矢量分别为$\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}$,面心立方正格子的原胞基矢可取为

$$\boldsymbol{a}_1=\frac{a}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),$$

$$\boldsymbol{a}_2=\frac{a}{2}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i}),$$

$$\boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}).$$

由倒格矢公式

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi[\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3]}{\Omega},\ \boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi[\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1]}{\Omega},\ \boldsymbol{b}_3=\frac{2\pi[\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2]}{\Omega},$$

可得其倒格矢为

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi}{a}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),$$

$$b_2=\frac{2\pi}{a}(i-j+k),$$

$$b_3=\frac{2\pi}{a}(i+j-k).$$

设与晶轴a,b,c平行的单位矢量分别为i,j,k,体心立方正格子的原胞基矢可取为

$$a_1=\frac{a}{2}(-i+j+k),$$

$$a_2=\frac{a}{2}(i-j+k),$$

$$a_3=\frac{a}{2}(i+j-k).$$

以上三式与面心立方的倒格基矢相比较,两者只相差一常数公因子,这说明面心立方的倒格子是体心立方.

将体心立方正格子原胞基矢代入倒格矢公式

$$b_1=\frac{2\pi[a_2\times a_3]}{\Omega},\ b_2=\frac{2\pi[a_3\times a_1]}{\Omega},\ b_3=\frac{2\pi[a_1\times a_2]}{\Omega},$$

则得其倒格子基矢为

$$b_1=\frac{2\pi}{a}(j+k),$$

$$b_2=\frac{2\pi}{a}(k+i),$$

$$b_3=\frac{2\pi}{a}(i+j).$$

可见体心立方的倒格子是面心立方.



8. 六角晶胞的基矢

$$a=\frac{\sqrt{3}}{2}ai+\frac{a}{2}j,$$

$$b=-\frac{\sqrt{3}}{2}ai+\frac{a}{2}j,$$

$$\boldsymbol{c}=c\boldsymbol{k}.$$

求其倒格基矢.

[解　答]

晶胞体积为

$$\begin{aligned}\Omega&=\boldsymbol{a}\cdot[\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}]\\&=\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\boldsymbol{i}+\frac{a}{2}\boldsymbol{j}\right)\cdot\left[-\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\boldsymbol{i}+\frac{a}{2}\boldsymbol{j}\right)\times(c\boldsymbol{k})\right]\\&=\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c.\end{aligned}$$

其倒格矢为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{a}^*&=\frac{2\pi[\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}]}{\Omega}\\&=2\pi\left[\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}a\boldsymbol{i}+\frac{a}{2}\boldsymbol{j}\right)\times(c\boldsymbol{k})\right]\times\frac{2}{\sqrt{3}a^2c}\\&=\frac{2\pi}{a}\left(\frac{\sqrt{3}}{3}\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}\right).\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{b}^*&=\frac{2\pi[\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}]}{\Omega}\\&=2\pi\left[(c\boldsymbol{k})\times\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\boldsymbol{i}+\frac{a}{2}\boldsymbol{j}\right)\right]\times\frac{2}{\sqrt{3}a^2c}\\&=\frac{2\pi}{a}\left(-\frac{\sqrt{3}}{3}\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}\right).\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\boldsymbol{c}^*&=\frac{2\pi[\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}]}{\Omega}\\&=2\pi\left[\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\boldsymbol{i}+\frac{a}{2}\boldsymbol{j}\right)\times\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}a\boldsymbol{i}+\frac{a}{2}\boldsymbol{j}\right)\right]\times\frac{2}{\sqrt{3}a^2c}\\&=\frac{2\pi}{c}\boldsymbol{k}.\end{aligned}$$

9. 证明以下结构晶面族的面间距：


(1) 立方晶系：$d_{hkl}=a[h^2+k^2+l^2]^{-1/2}$，

(2) 正交晶系：$d_{hkl}=\left[\left(\frac{h}{a}\right)^2+\left(\frac{k}{b}\right)^2+\left(\frac{l}{c}\right)^2\right]^{-1/2}$，

(3) 六角晶系：$d_{hkl}=\left[\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+k^2+hk}{a^2}\right)+\left(\frac{l}{c}\right)^2\right]^{-1/2}$，

(4) 简单单斜：$d_{hkl}=\left[\frac{1}{\sin^2\beta}\left(\frac{h^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}-\frac{2hl\cos\beta}{ac}\right)+\frac{k^2}{b^2}\right]^{-1/2}$.

［解　答］

(1) 设沿立方晶系晶轴 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 的单位矢量分别为 $\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}$，则正格子基矢为

$$\boldsymbol{a}=a\boldsymbol{i},\ \boldsymbol{b}=a\boldsymbol{j},\ \boldsymbol{c}=a\boldsymbol{k},$$

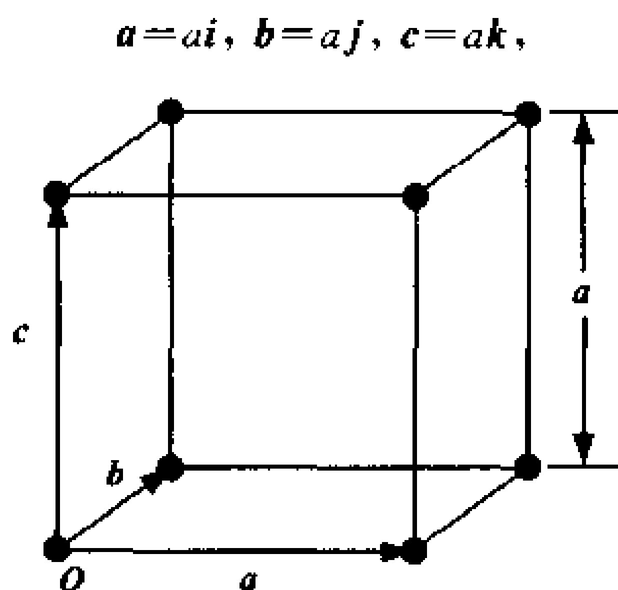


图 1.11　立方晶胞

倒格子基矢为

$$\boldsymbol{a}^*=\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{i},\ \boldsymbol{b}^*=\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{j},\ \boldsymbol{c}^*=\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{k}.$$

与晶面族 (hkl) 正交的倒格矢

$$\boldsymbol{K}_{hkl}=h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*.$$

由晶面间距 d_{hkl} 与倒格矢 $\boldsymbol{K}_{hkl}$ 的关系式

$$d_{hkl}=\frac{2\pi}{|\boldsymbol{K}_{hkl}|}$$

得

$$d_{hkl}=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}.$$

(2) 对于正交晶系，晶胞基矢$\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$相互垂直，但晶格常数$a\neq b\neq c$. 设沿晶轴$\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$的单位矢量分别为$\boldsymbol{i}$,$\boldsymbol{j}$,$\boldsymbol{k}$,则正格子基矢为

$$\boldsymbol{a}=a\boldsymbol{i},\ \boldsymbol{b}=b\boldsymbol{j},\ \boldsymbol{c}=c\boldsymbol{k},$$

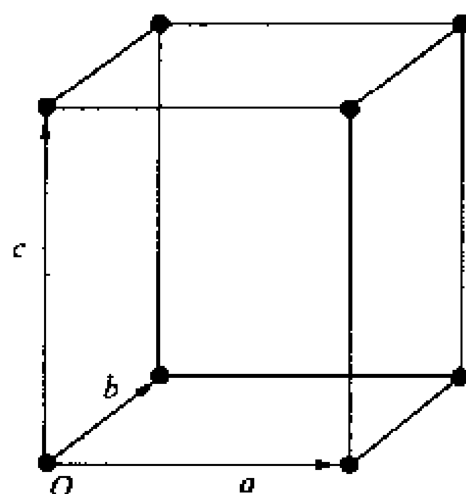


图1.12　正交晶胞

倒格子基矢为

$$\boldsymbol{a}^*=\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{i},\ \boldsymbol{b}^*=\frac{2\pi}{b}\boldsymbol{j},\ \boldsymbol{c}^*=\frac{2\pi}{c}\boldsymbol{k}.$$

与晶面族(hkl)正交的倒格矢

$$\boldsymbol{K}_{hkl}=h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*.$$

由晶面间距d_{hkl}与倒格矢$\boldsymbol{K}_{hkl}$的关系式

$$d_{hkl}=\frac{2\pi}{|\boldsymbol{K}_{hkl}|}$$

得

$$d_{hkl}=\left[\left(\frac{h}{a}\right)^2+\left(\frac{k}{b}\right)^2+\left(\frac{l}{c}\right)^2\right]^{-1/2}.$$

(3) 对于六角晶系，$a=b\neq c$，$\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$，晶面族(hkl)的面间距

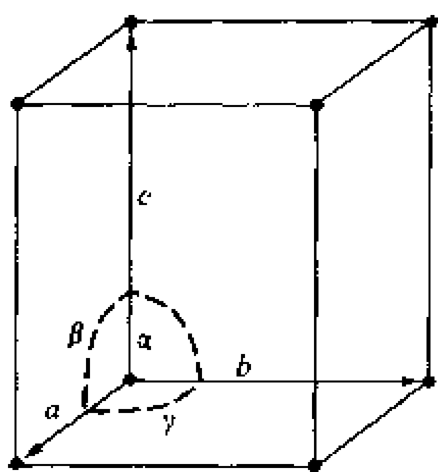


图1.13 六角晶胞

$$d_{hkl}=\frac{2\pi}{|\boldsymbol{K}_{hkl}|}=\frac{2\pi}{|h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*|}=\frac{2\pi}{\sqrt{|h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*|^2}}.$$

也即

$$\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{1}{4\pi^2}[h^2a^{*2}+k^2b^{*2}+l^2c^{*2}+2hk(\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b}^*)+2kl(\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{c}^*)$$
$$+2hl(\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{c}^*)]. \qquad (1)$$

由图1.13可求得六角晶胞的体积

$$\Omega=\boldsymbol{c}\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})=a^2c\sin\gamma=a^2c\sin120°=\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c.$$

倒格基矢的模

$$a^*=b^*=|\boldsymbol{a}^*|=2\pi\frac{|\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}|}{\Omega}=\frac{2\pi ac\sin\alpha}{(\sqrt{3}/2)a^2c}=\frac{4\pi}{\sqrt{3}a},$$

$$c^*=|\boldsymbol{c}^*|=2\pi\frac{|\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}|}{\Omega}=\frac{2\pi a^2\sin\gamma}{(\sqrt{3}/2)a^2c}=\frac{2\pi}{c}.$$

倒格基矢间的点积

$$\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b}^*=\frac{4\pi^2}{\Omega^2}[(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})\cdot(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a})]=\frac{4\pi^2}{\Omega^2}\{\boldsymbol{c}\cdot[\boldsymbol{a}\times(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})]\}$$
$$=\frac{4\pi^2}{\Omega^2}[(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c})(\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a})-(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a})(\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c})]$$

$$=\frac{4\pi^2a^2c^2}{\Omega^2}(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)=\frac{8\pi^2}{3a^2}.$$

其中利用了矢量混合积的循环关系

$$\boldsymbol{A}\cdot(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{C})=\boldsymbol{B}\cdot(\boldsymbol{C}\times\boldsymbol{A})=\boldsymbol{C}\cdot(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})$$

及关系式

$$\boldsymbol{A}\times(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{C})=\boldsymbol{B}(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{C})-\boldsymbol{C}(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B}).$$

因为$(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})$矢量平行于$\boldsymbol{c}$,所以

$$\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{c}^*=\frac{4\pi^2}{\Omega^2}[(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})]=0,$$

$$\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{c}^*=\frac{4\pi^2}{\Omega^2}[(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a})\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})]=0.$$

将以上诸式代入(1)式，得

$$d_{hkl}^{-2}=\frac{4(h^2+k^2+hk)}{3a^2}+\frac{l^2}{c^2},$$

即

$$d_{hkl}=\left[\frac{4}{3}\left(\frac{h^2+k^2+hk}{a^2}\right)+\left(\frac{l}{c}\right)^2\right]^{-1/2}.$$

(4) 单斜晶系晶胞基矢长度及晶胞基矢间的夹角分别满足$a\neq b\neq c$ 和 $\alpha=\gamma=90°,\beta\neq 90°$. 晶胞体积

$$\Omega=\boldsymbol{b}\cdot(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a})=abc\sin\beta.$$

由

$$\boldsymbol{a}^*=\frac{2\pi[\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}]}{\Omega},$$

$$\boldsymbol{b}^*=\frac{2\pi[\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}]}{\Omega},$$

$$\boldsymbol{c}^*=\frac{2\pi[\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}]}{\Omega},$$

得其倒格子基矢长度

$$a^*=|\boldsymbol{a}^*|=\frac{2\pi bc}{abc\sin\beta}=\frac{2\pi}{a\sin\beta},$$

及

$$b^* = |\boldsymbol{b}^*| = \frac{2\pi}{b},$$

$$c^* = |\boldsymbol{c}^*| = \frac{2\pi}{c\sin\beta}.$$

倒格基矢间的点积

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{c}^* \cdot \boldsymbol{a}^* &= \frac{4\pi^2}{\Omega^2}(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}) \\
&= \frac{4\pi^2}{\Omega^2}[(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b})(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c})-(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c})(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b})] \\
&= \frac{4\pi^2ab^2c(\cos\alpha\cos\gamma-\cos\beta)}{(abc\sin\beta)^2} \\
&= -\frac{4\pi^2\cos\beta}{ac\sin^2\beta}.
\end{aligned}$$

因为$(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a})$矢量平行于$\boldsymbol{b}$，所以

$$\boldsymbol{a}^* \cdot \boldsymbol{b}^* = \frac{4\pi^2}{\Omega^2}[(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})\cdot(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a})] = 0,$$

$$\boldsymbol{b}^* \cdot \boldsymbol{c}^* = \frac{4\pi^2}{\Omega^2}[(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a})\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})] = 0.$$

将以上诸式代入

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{4\pi^2}[h^2a^{*2}+k^2b^{*2}+l^2c^{2*}+2hk(\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b}^*) +2kl(\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{c}^*)+2hl(\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{c}^*)]$$

得到

$$\begin{aligned}
\frac{1}{d_{hkl}^2} &= \frac{h^2}{a^2\sin^2\beta}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2\sin^2\beta}-\frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta} \\
&= \frac{1}{\sin^2\beta}\left(\frac{h^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}-\frac{2hl\cos\beta}{ac}\right)+\frac{k^2}{b^2},
\end{aligned}$$

即 $d_{hkl} = \left[\frac{1}{\sin^2\beta}\left(\frac{h^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}-\frac{2hl\cos\beta}{ac}\right)+\frac{k^2}{b^2}\right]^{-1/2}$.

10. 求晶格常数为 a 的面心立方和体心立方晶体晶面族

$(h_1h_2h_3)$的面间距.

［解　答］

面心立方正格子的原胞基矢为

$$\boldsymbol{a}_1=\frac{a}{2}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),$$

$$\boldsymbol{a}_2=\frac{a}{2}(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{i}),$$

$$\boldsymbol{a}_3=\frac{a}{2}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}).$$

由

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi[\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3]}{\Omega},\ \boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi[\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1]}{\Omega},\ \boldsymbol{b}_3=\frac{2\pi[\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2]}{\Omega},$$

可得其倒格基矢为

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi}{a}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),$$

$$\boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),$$

$$\boldsymbol{b}_3=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k}).$$

倒格矢

$$\boldsymbol{K}_h=h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3.$$

根据《固体物理教程》(1.16)式

$$d_{h_1h_2h_3}=\frac{2\pi}{|\boldsymbol{K}_h|},$$

得面心立方晶体晶面族$(h_1h_2h_3)$的面间距

$$d_{h_1h_2h_3}=\frac{2\pi}{|\boldsymbol{K}_h|}$$

$$=\frac{a}{[(-h_1+h_2+h_3)^2+(h_1-h_2+h_3)^2+(h_1+h_2-h_3)^2]^{1/2}}.$$

体心立方正格子原胞基矢可取为

$$\boldsymbol{a}_1=\frac{a}{2}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),$$

$$a_2=\frac{a}{2}(i-j+k),$$

$$a_3=\frac{a}{2}(i+j-k).$$

其倒格子基矢为

$$b_1=\frac{2\pi}{a}(j+k),$$

$$b_2=\frac{2\pi}{a}(k+i),$$

$$b_3=\frac{2\pi}{a}(i+j).$$

则晶面族$(h_1h_2h_3)$的面间距为

$$d_{h_1h_2h_3}=\frac{2\pi}{|K_h|}=\frac{a}{[(h_2+h_3)^2+(h_3+h_1)^2+(h_1+h_2)^2]^{1/2}}.$$

11. 试找出体心立方和面心立方结构中，格点最密的面和最密的线.

[解 答]

由上题可知，体心立方晶系原胞坐标系中的晶面族$(h_1h_2h_3)$的面间距

$$d_{h_1h_2h_3}=\frac{a}{\sqrt{(h_2+h_3)^2+(h_3+h_1)^2+(h_1+h_2)^2}}.$$

可以看出，面间距最大的晶面族是{001}. 将该晶面指数代入《固体物理教程》(1.32)式，得到该晶面族对应的密勒指数为{110}. 面间距最大的晶面上的格点最密，所以，密勒指数{110}晶面族是格点最密的面. 格点最密的线一定分布在格点最密的面上. 由图1.14虚线标出的(110)晶面容易算出，最密的线上格点的周期为

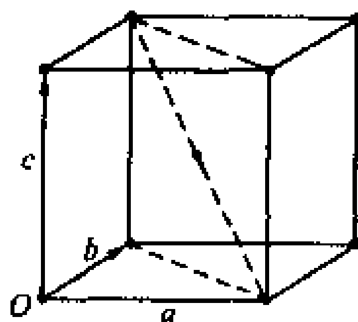


图1.14 体心立方晶胞

$$\frac{\sqrt{3}a}{2}.$$

由上题还知，面心立方晶系原胞坐标系中的晶面族$(h_1h_2h_3)$的面间距

$$d_{h_1h_2h_3}=\frac{a}{\sqrt{(-h_1+h_2+h_3)^2+(h_1-h_2+h_3)^2+(h_1+h_2-h_3)^2}}.$$

可以看出，面间距最大的晶面族是{111}．由本章第15题可知，对于面心立方晶体，晶面指数$(h_1h_2h_3)$与晶面指数(hkl)的转换关系为

$$(hkl)=\frac{1}{p}\{(-h_1+h_2+h_3)(h_1-h_2+h_3)(h_1+h_2-h_3)\}.$$

将晶面指数{111}代入上式，得到该晶面族对应的密勒指数也为{111}．面间距最大的晶面上的格点最密，所以，密勒指数{111}晶面族是格点最密的面．格点最密的线一定分布在格点最密的面上．由图1.15虚线标出的(111)晶面上的格点容易算出，最密的线上格点的周期为

$$\frac{\sqrt{2}a}{2}.$$

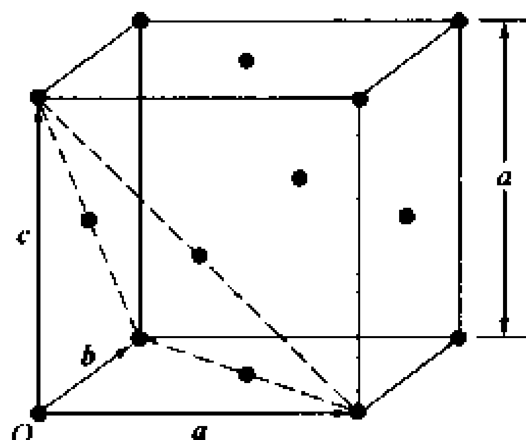


图1.15　面心立方晶胞

12. 证明晶面$(h_1h_2h_3)$，$(h_1'h_2'h_3')$及$(h_1''h_2''h_3'')$属于同一晶带的条件是

$$\begin{vmatrix} h_1 & h_2 & h_3 \\ h'_1 & h'_2 & h'_3 \\ h''_1 & h''_2 & h''_3 \end{vmatrix} = 0.$$

［解　答］

设原胞坐标系中的倒格子基矢为$\boldsymbol{b}_1, \boldsymbol{b}_2, \boldsymbol{b}_3$，则晶面$(h_1h_2h_3)$，$(h'_1h'_2h'_3)$及$(h''_1h''_2h''_3)$的倒格矢分别为

$$\boldsymbol{K}_h = h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3,$$

$$\boldsymbol{K}_{h'} = h'_1\boldsymbol{b}_1 + h'_2\boldsymbol{b}_2 + h'_3\boldsymbol{b}_3.$$

$$\boldsymbol{K}_{h''} = h''_1\boldsymbol{b}_1 + h''_2\boldsymbol{b}_2 + h''_3\boldsymbol{b}_3.$$

当三个晶面共晶带时，它们的交线相互平行，这些交线都垂直于倒格矢 $\boldsymbol{K}_h, \boldsymbol{K}'_h, \boldsymbol{K}''_h$，即 $\boldsymbol{K}_h, \boldsymbol{K}'_h, \boldsymbol{K}''_h$ 位于同一平面上，于是有

$$\boldsymbol{K}_h \cdot (\boldsymbol{K}'_h \times \boldsymbol{K}''_h) = 0. \tag{1}$$

利用正倒格子的关系

$$\boldsymbol{a}_1 = \frac{2\pi[\boldsymbol{b}_2 \times \boldsymbol{b}_3]}{\Omega^*},\ \boldsymbol{a}_2 = \frac{2\pi[\boldsymbol{b}_3 \times \boldsymbol{b}_1]}{\Omega^*},\ \boldsymbol{a}_3 = \frac{2\pi[\boldsymbol{b}_1 \times \boldsymbol{b}_2]}{\Omega^*},$$

得

$$\begin{aligned} \boldsymbol{K}_{h'} \times \boldsymbol{K}_{h''} &= (h'_1h''_2 - h'_2h''_1)\boldsymbol{b}_1 \times \boldsymbol{b}_2 + (h'_2h''_3 - h'_3h''_2)\boldsymbol{b}_2 \times \boldsymbol{b}_3 + \\ &\quad (h'_3h''_1 - h'_1h''_3)\boldsymbol{b}_3 \times \boldsymbol{b}_1 \\ &= \frac{\Omega^*}{2\pi}\left[\begin{vmatrix} h'_1 & h'_2 \\ h''_1 & h''_2 \end{vmatrix}\boldsymbol{a}_3 + \begin{vmatrix} h'_2 & h'_3 \\ h''_2 & h''_3 \end{vmatrix}\boldsymbol{a}_1 + \begin{vmatrix} h'_3 & h'_1 \\ h''_3 & h''_1 \end{vmatrix}\boldsymbol{a}_2\right]. \end{aligned}$$

式中Ω^*为倒格原胞体积．于是得到

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Omega^*}\boldsymbol{K}_h \cdot (\boldsymbol{K}_{h'} \times \boldsymbol{K}_{h''}) &= h_3\begin{vmatrix} h'_1 & h'_2 \\ h''_1 & h''_2 \end{vmatrix} + h_1\begin{vmatrix} h'_2 & h'_3 \\ h''_2 & h''_3 \end{vmatrix} + h_2\begin{vmatrix} h'_3 & h'_1 \\ h''_3 & h''_1 \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} h_1 & h_2 & h_3 \\ h'_1 & h'_2 & h'_3 \\ h''_1 & h''_2 & h''_3 \end{vmatrix}. \end{aligned}$$

代入(1)式，得

$$\begin{vmatrix} h_1 & h_2 & h_3 \\ h_1' & h_2' & h_3' \\ h_1'' & h_2'' & h_3'' \end{vmatrix}=0.$$

13. 晶面$(h_1h_2h_3)$,$(h_1'h_2'h_3')$的交线与晶列

$$\boldsymbol{R}_l=l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3,$$

平行,证明

$$l_1=\begin{vmatrix} h_2 & h_3 \\ h_2' & h_3' \end{vmatrix},\ l_2=\begin{vmatrix} h_3 & h_1 \\ h_3' & h_1' \end{vmatrix},\ l_3=\begin{vmatrix} h_1 & h_2 \\ h_1' & h_2' \end{vmatrix}.$$

［解　答］

与晶面$(h_1h_2h_3)$,$(h_1'h_2'h_3')$垂直的倒格矢分别为,

$$\boldsymbol{K}_h=h_1\boldsymbol{b}_1+h_2\boldsymbol{b}_2+h_3\boldsymbol{b}_3,$$

$$\boldsymbol{K}_{h'}=h_1'\boldsymbol{b}_1+h_2'\boldsymbol{b}_2+h_3'\boldsymbol{b}_3,$$

晶面的交线应同时与$\boldsymbol{K}_h$和$\boldsymbol{K}_{h'}$垂直,即与$\boldsymbol{K}_h\times\boldsymbol{K}_{h'}$平行. 而

$$\boldsymbol{K}_h\times\boldsymbol{K}_{h'}=\begin{vmatrix} h_1 & h_2 \\ h_1' & h_2' \end{vmatrix}\boldsymbol{b}_1\times\boldsymbol{b}_2+\begin{vmatrix} h_2 & h_3 \\ h_2' & h_3' \end{vmatrix}\boldsymbol{b}_2\times\boldsymbol{b}_3+\begin{vmatrix} h_3 & h_1 \\ h_3' & h_1' \end{vmatrix}\boldsymbol{b}_3\times\boldsymbol{b}_1$$

$$=\frac{\Omega^*}{2\pi}\left[\begin{vmatrix} h_1 & h_2 \\ h_1' & h_2' \end{vmatrix}\boldsymbol{a}_3+\begin{vmatrix} h_2 & h_3 \\ h_2' & h_3' \end{vmatrix}\boldsymbol{a}_1+\begin{vmatrix} h_3 & h_1 \\ h_3' & h_1' \end{vmatrix}\boldsymbol{a}_2\right].$$

式中$\Omega^*=\boldsymbol{b}_1\cdot(\boldsymbol{b}_2\times\boldsymbol{b}_3)$为倒格原胞体积,$\boldsymbol{a}_1$、$\boldsymbol{a}_2$、$\boldsymbol{a}_3$为正格原胞基矢.

已知晶面$(h_1h_2h_3)$,$(h_1'h_2'h_3')$的交线与晶列$\boldsymbol{R}_l=l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$平行,即$\boldsymbol{R}_l$和$\boldsymbol{K}_h\times\boldsymbol{K}_{h'}$平行,因此$l_1$,$l_2$,$l_3$可取为

$$l_1=\begin{vmatrix} h_2 & h_3 \\ h_2' & h_3' \end{vmatrix},\ l_2=\begin{vmatrix} h_3 & h_1 \\ h_3' & h_1' \end{vmatrix},\ l_3=\begin{vmatrix} h_1 & h_2 \\ h_1' & h_2' \end{vmatrix}.$$

14. 今有正格矢

$$\boldsymbol{u}=l\boldsymbol{a}_1+m\boldsymbol{a}_2+n\boldsymbol{a}_3,$$

$$\boldsymbol{v}=l'\boldsymbol{a}_1+m'\boldsymbol{a}_2+n'\boldsymbol{a}_3,$$
$$\boldsymbol{w}=l''\boldsymbol{a}_1+m''\boldsymbol{a}_2+n''\boldsymbol{a}_3.$$

其中$l,m,n;l',m',n'$及l'',m'',n''均为整数，试证$\boldsymbol{u},\boldsymbol{v},\boldsymbol{w}$可选作基矢的充分条件是

$$\begin{vmatrix} l & l' & l'' \\ m & m' & m'' \\ n & n' & n'' \end{vmatrix}=\pm 1.$$

［**解　答**］

解法一：

固体物理原胞的选取方法有无数种，但它们有一个共同的特点，即它们的体积都相等，是晶体的最小重复单元．因此，$\boldsymbol{u},\boldsymbol{v},\boldsymbol{w}$可选作基矢的充分条件是，由基矢$\boldsymbol{u},\boldsymbol{v},\boldsymbol{w}$构成的原胞体积一定等于由基矢$\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$构成的原胞体积，即

$$|\boldsymbol{u}\cdot(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{w})|=\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)=\Omega. \tag{1}$$

将

$$\boldsymbol{u}=l\boldsymbol{a}_1+m\boldsymbol{a}_2+n\boldsymbol{a}_3,$$
$$\boldsymbol{v}=l'\boldsymbol{a}_1+m'\boldsymbol{a}_2+n'\boldsymbol{a}_3,$$
$$\boldsymbol{w}=l''\boldsymbol{a}_1+m''\boldsymbol{a}_2+n''\boldsymbol{a}_3,$$

代入$\boldsymbol{u}\cdot(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{w})$，得

$$\begin{aligned}
&\boldsymbol{u}\cdot(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{w})\\
&=\boldsymbol{u}\cdot[(l'm''-m'l'')(\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2)+(m'n''-n'm'')(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)\\
&\quad+(n'l''-l'n'')(\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1)]\\
&=n(l'm''-m'l'')\Omega+l(m'n''-n'm'')\Omega+m(n'l''-l'n'')\Omega\\
&=\begin{vmatrix} l & l' & l'' \\ m & m' & m'' \\ n & n' & n'' \end{vmatrix}\Omega.
\end{aligned}$$

将上式代入(1)式得

$$\begin{vmatrix} l & l' & l'' \\ m & m' & m'' \\ n & n' & n'' \end{vmatrix} = \pm 1.$$

解法二：

设 $\boldsymbol{a}_1 = x\boldsymbol{u} + y\boldsymbol{v} + z\boldsymbol{w}$，当 $\boldsymbol{u},\boldsymbol{v},\boldsymbol{w}$ 为基矢时，x,y,z 应取整数值.
将

$$\boldsymbol{u} = l\boldsymbol{a}_1 + m\boldsymbol{a}_2 + n\boldsymbol{a}_3,$$
$$\boldsymbol{v} = l'\boldsymbol{a}_1 + m'\boldsymbol{a}_2 + n'\boldsymbol{a}_3,$$
$$\boldsymbol{w} = l''\boldsymbol{a}_1 + m''\boldsymbol{a}_2 + n''\boldsymbol{a}_3,$$

代入 $\boldsymbol{a}_1 = x\boldsymbol{u} + y\boldsymbol{v} + z\boldsymbol{w}$，得

$$\boldsymbol{a}_1 = x\boldsymbol{u} + y\boldsymbol{v} + z\boldsymbol{w}$$
$$= (xl + yl' + zl'')\boldsymbol{a}_1 + (xm + ym' + zm'')\boldsymbol{a}_2 + (xn + yn' + zn'')\boldsymbol{a}_3.$$

由此得方程组

$$\begin{cases} lx + l'y + l''z = 1, \\ mx + m'y + m''z = 0, \\ nx + n'y + n''z = 0. \end{cases}$$

解方程组得

$$x = \frac{1}{\Delta}\begin{vmatrix} 1 & l' & l'' \\ 0 & m' & m'' \\ 0 & n' & n'' \end{vmatrix},$$

$$y = \frac{1}{\Delta}\begin{vmatrix} l & 1 & l'' \\ m & 0 & m'' \\ n & 0 & n'' \end{vmatrix},$$

$$z = \frac{1}{\Delta}\begin{vmatrix} l & l' & 1 \\ m & m' & 0 \\ n & n' & 0 \end{vmatrix},$$

式中

$$\Delta=\begin{vmatrix} l & l' & l'' \\ m & m' & m'' \\ n & n' & n'' \end{vmatrix}.$$

由于x,y,z的表示式中的三个分子的行列式的值均为整数，x,y,z为整数，因此$\boldsymbol{u},\boldsymbol{v},\boldsymbol{w}$可选作基矢的充分条件是

$$\begin{vmatrix} l & l' & l'' \\ m & m' & m'' \\ n & n' & n'' \end{vmatrix}=\pm 1.$$

15. 对于面心立方晶体，已知晶面族的密勒指数为(hkl)，求对应的原胞坐标系中的面指数$(h_1h_2h_3)$. 若已知$(h_1h_2h_3)$，求对应的密勒指数(hkl).

［解　答］

由《固体物理教程》(1.3)式和(1.14)两式得面心立方晶体原胞坐标系中的倒格基矢$\boldsymbol{b}_1,\boldsymbol{b}_2,\boldsymbol{b}_3$与晶胞坐标系中的倒格基矢$\boldsymbol{a}^*$，$\boldsymbol{b}^*,\boldsymbol{c}^*$的关系为

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi}{a}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})=(-\boldsymbol{a}^*+\boldsymbol{b}^*+\boldsymbol{c}^*),$$

$$\boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k})=(\boldsymbol{a}^*-\boldsymbol{b}^*+\boldsymbol{c}^*),$$

$$\boldsymbol{b}_3=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}-\boldsymbol{k})=(\boldsymbol{a}^*+\boldsymbol{b}^*-\boldsymbol{c}^*).$$

也即

$$\boldsymbol{a}^*=\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{i}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{b}_2+\boldsymbol{b}_3),$$

$$\boldsymbol{b}^*=\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{j}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{b}_3+\boldsymbol{b}_1),$$

$$\boldsymbol{c}^*=\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{k}=\frac{1}{2}(\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{b}_2).$$

与晶面族(hkl)垂直的倒格矢

$$K_{hkl}=ha^*+kb^*+lc^*=\frac{1}{2}[(k+l)b_1+(l+h)b_2+(h+k)b_3]$$
$$=\frac{1}{2}pK_{h_1h_2h_3}=\frac{1}{2}p(h_1b_1+h_2b_2+h_3b_3),$$

$K_{h_1h_2h_3}$ 与晶面族 $(h_1h_2h_3)$ 正交. 因此，若已知晶面族的密勒指数 (hkl)，则原胞坐标系中的面指数

$$(h_1h_2h_3)=\frac{1}{p}\{(k+l)(l+h)(h+k)\},$$

其中 p 是 $(k+l)$，$(l+h)$，$(h+k)$ 的公约数.

同样

$$K_{h_1h_2h_3}=h_1b_1+h_2b_2+h_3b_3=(-h_1+h_2+h_3)a^*+(h_1-h_2+h_3)b^*+(h_1+h_2-h_3)c^*$$
$$=p'K_{hkl}=p'(ha^*+kb^*+lc^*).$$

K_{hkl} 与晶面族 (hkl) 正交. 因此，若已知晶面族的面指数 $(h_1h_2h_3)$，则晶胞坐标系中的面指数

$$(hkl)=\frac{1}{p'}\{(-h_1+h_2+h_3)(h_1-h_2+h_3)(h_1+h_2-h_3)\},$$

其中 p' 是 $(-h_1+h_2+h_3)$，$(h_1-h_2+h_3)$，$(h_1+h_2-h_3)$ 的公约数.



16. 证明不存在 5 度旋转对称轴.

[**解　答**]

如下图所示，A，B 是同一晶列上 O 格点的两个最近邻格点. 如果绕通过 O 点并垂直于纸面的转轴顺时针旋转 θ 角，则 A 格点转到 A' 点. 若此时晶格自身重合，A' 点处原来必定有一格点. 如果再绕通过 O 点的转轴逆时针旋转 θ 角，则晶格又恢复到未转动时的状态. 但逆时针旋转 θ 角，B 格点转到 B' 处，说明 B' 处原来必定有一格点. 可以把格点看成分布在一族相互平行的晶列上，由图1.16 可知，$A'B'$ 晶列与 AB 晶列平行. 平行的晶列具有相同的周期，若设该周期为 a，则有

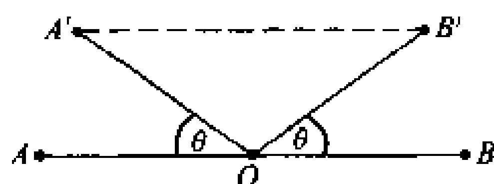


图1.16 晶格的旋转对称性

$$A'B' = 2a|\cos\theta| = ma,$$

其中 m 为整数. 由余弦的取值范围可得

$$|\cos\theta| = \frac{m}{2} \leqslant 1.$$

于是可得

$$m=0: \theta=\frac{\pi}{2},\ \frac{3\pi}{2};$$

$$m=1: \theta=\frac{\pi}{3},\ \frac{2\pi}{3},\ \frac{4\pi}{3},\ \frac{5\pi}{3};$$

$$m=2: \theta=\pi,\ 2\pi.$$

因为逆时针旋转 $3\pi/2, 4\pi/3, 5\pi/3$ 分别等于顺时针旋转 $\pi/2, 2\pi/3, \pi/3$,所以晶格对称转动所允许的独立转角为

$$2\pi,\ \pi,\ \frac{2}{3}\pi,\ \frac{\pi}{2},\ \frac{\pi}{3}.$$

上面的转角可统一写成

$$\frac{2\pi}{n},\ n=1,2,3,4,6,$$

称 n 为转轴的度数. 由此可知,晶格的周期性不允许有5度旋转对称轴.

17. 利用转动对称操作,证明六角晶系介电常数矩阵为

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}.$$

[解　答]

由《固体物理教程》(1.21)式可知，若 A 是一旋转对称操作，则晶体的介电常数 ε 满足

$$\varepsilon = A^t \varepsilon A.$$

对六角晶系，绕 x（即 a）轴旋180°和绕 z（即 c）轴旋转120°都是对称操作，坐标变换矩阵分别为

$$A_x = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix},$$

$$A_z = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

假设六角晶系的介电常数为

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}.$$

则由 $\varepsilon = A_x^t \varepsilon A_x$ 得

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & -\varepsilon_{12} & -\varepsilon_{13} \\ -\varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ -\varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}.$$

可见 $\varepsilon_{12}=0$，$\varepsilon_{13}=0$，$\varepsilon_{21}=0$，$\varepsilon_{31}=0$. 即

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ 0 & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}.$$

将上式代入 $\varepsilon = A_z^t \varepsilon A_z$ 得

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ 0 & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \frac{1}{4}\varepsilon_{11}+\frac{3}{4}\varepsilon_{22} & -\frac{\sqrt{3}}{4}\varepsilon_{11}+\frac{\sqrt{3}}{4}\varepsilon_{22} & -\frac{\sqrt{3}}{2}\varepsilon_{23} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4}\varepsilon_{11}+\frac{\sqrt{3}}{4}\varepsilon_{22} & \frac{3}{4}\varepsilon_{11}+\frac{1}{4}\varepsilon_{22} & -\frac{1}{2}\varepsilon_{23} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}\varepsilon_{32} & -\frac{1}{2}\varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}.$$

由上式可得

$$\varepsilon_{23}=0,$$
$$\varepsilon_{32}=0,$$
$$\varepsilon_{11}=\varepsilon_{22}.$$

于是得到六角晶系的介电常数

$$\boldsymbol{\varepsilon}=\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix}.$$

18. 试证三角晶系的倒格子也属于三角晶系.

［**解　答**］

对于三角晶系,其三个基矢量的大小相等,且它们相互间的夹角也相等,即

$$|\boldsymbol{a}|=|\boldsymbol{a}_1|=|\boldsymbol{b}|=|\boldsymbol{a}_2|=|\boldsymbol{c}|=|\boldsymbol{a}_3|=a,$$
$$\alpha=\beta=\gamma=\theta.$$

利用正倒格子的关系,得

$$|\boldsymbol{b}_1|=\left|\frac{2\pi[\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3]}{\Omega}\right|=\frac{2\pi a^2\sin\theta}{\Omega}=b,$$

$$|\boldsymbol{b}_2|=\left|\frac{2\pi[\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1]}{\Omega}\right|=\frac{2\pi a^2\sin\theta}{\Omega}=b,$$

$$|\boldsymbol{b}_3| = \left|\frac{2\pi[\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2]}{\Omega}\right| = \frac{2\pi a^2\sin\theta}{\Omega} = b. \tag{1}$$

设$\boldsymbol{b}_1$与$\boldsymbol{b}_2$的交角为θ_{12}，$\boldsymbol{b}_2$与$\boldsymbol{b}_3$的交角为θ_{23}，$\boldsymbol{b}_3$与$\boldsymbol{b}_1$的交角为θ_{31}，则有

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{b}_2 &= b^2\cos\theta_{12}\\
&=\frac{4\pi^2}{\Omega^2}[(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)\cdot(\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1)]\\
&=\frac{4\pi^2}{\Omega^2}\boldsymbol{a}_1\cdot[(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)\times\boldsymbol{a}_3]\\
&=\frac{4\pi^2}{\Omega^2}[(\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_3)(\boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{a}_3)-(\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_2)a^2]\\
&=\frac{4\pi^2a^4}{\Omega^2}(\cos^2\theta-\cos\theta).
\end{aligned}\tag{2}$$

由(1)和(2)式得

$$\cos\theta_{12}=\frac{\cos^2\theta-\cos\theta}{\sin^2\theta}=-\frac{\cos\theta(1-\cos\theta)}{1-\cos^2\theta}=\frac{-\cos\theta}{1+\cos\theta}.$$

由$\boldsymbol{b}_2\cdot\boldsymbol{b}_3$和$\boldsymbol{b}_3\cdot\boldsymbol{b}_1$可得

$$\cos\theta_{23}=\frac{-\cos\theta}{1+\cos\theta},$$

$$\cos\theta_{31}=\frac{-\cos\theta}{1+\cos\theta}.$$

可见倒格基矢$\boldsymbol{b}_1$与$\boldsymbol{b}_2$的交角，$\boldsymbol{b}_2$与$\boldsymbol{b}_3$的交角，$\boldsymbol{b}_3$与$\boldsymbol{b}_1$的交角都相等. 这表明三个倒格基矢的长度不仅相等，且它们之间的夹角也相等，所以三角晶系的倒格子也属于三角晶系.

19. 讨论六角密积结构，X光衍射消光的条件.

［解　答］

图1.17示出了六角密积结构的一个晶胞，一个晶胞包含两个原子，它们的位置矢量分别是

$$\boldsymbol{r}_1=0,$$

$$r_2=\frac{2}{3}a+\frac{1}{3}b+\frac{1}{2}c.$$

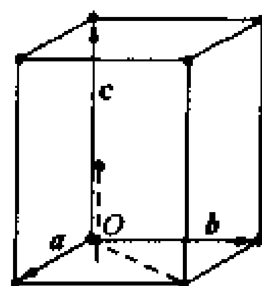


图1.17 六角密积晶胞

因为是密积结构,所以原子散射因子 $f_1=f_2=f$. 将上述结果代入几何结构因子

$$F_{hkl}=\sum_{j=1}^{2} f_j e^{i2n\pi(hu_j+kv_j+lw_j)},$$

得

$$F_{hkl}=f+fe^{i2n\pi\left(\frac{2}{3}h+\frac{1}{3}k+\frac{1}{2}l\right)}.$$

(hkl)晶面族引起的衍射光的总强度

$$I\propto F_{hkl}\cdot F_{hkl}^*=\left[f+fe^{i2n\pi\left(\frac{2}{3}h+\frac{1}{3}k+\frac{1}{2}l\right)}\right]\cdot\left[f+fe^{-i2n\pi\left(\frac{2}{3}h+\frac{1}{3}k+\frac{1}{2}l\right)}\right]$$

$$=f^2+f^2+2f^2\cos\left[n\pi\left(\frac{4}{3}h+\frac{2}{3}k+l\right)\right]$$

$$=2f^2\left\{1+\cos\left[n\pi\left(\frac{4}{3}h+\frac{2}{3}k+l\right)\right]\right\}.$$

由上式知,只有当

$$n\left(\frac{4}{3}h+\frac{2}{3}k+l\right)=\text{奇数},$$

时,才出现衍射消光. 现将 h,k,l 的取值范围讨论如下:

(a) 当 n 为奇数时,若 l 为偶数,则 nl 也为偶数,为保证

$$n\left(\frac{4}{3}h+\frac{2}{3}k+l\right)=\text{奇数},$$

成立,须有

$$n\left(\frac{4}{3}h+\frac{2}{3}k\right)=\text{奇数},$$

由此知

$$2n(2h+k)=3\times\text{奇数}=\text{奇数}.$$

但由于 h, k 为整数,上式左端是偶数,右端是奇数,显然是不成立的. 矛盾的产生是 l 为偶数的条件导致的,所以 l 不能为偶数,而只能为奇数. 因而

$$n\left(\frac{4}{3}h+\frac{2}{3}k\right)=偶数.$$

即

$$2h+k=\frac{3}{n}\times整数=整数.$$

(b) 当 n 为偶数时,由

$$n\left(\frac{4}{3}h+\frac{2}{3}k+l\right)=奇数,$$

得

$$n(4h+2k+3l)=3\times奇数=奇数.$$

上式左端是偶数,右端是奇数,显然也不成立. 矛盾的产生是 n 为偶数的条件导致的,所以 n 不能为偶数.

由上述讨论可知,衍射消光条件为:

$$n=奇数,$$

$$l=奇数,$$

$$2h+k=\frac{3}{n}\times整数(=整数).$$

20. 用波长为1.5405Å 的 X 光对钽金属粉末作衍射分析,测得布拉格角大小为序的五条衍射线,见表1-1.

表 1-1

序号	1	2	3	4	5
θ(°)	19.611	28.136	35.156	41.156	47.769

已知钽金属为体心结构,求

(1) 衍射晶面族的晶面指数;

(2) 晶格常数 a.

[**解　答**]

(1) 对于立方晶体,晶面族 (hkl) 的面间距

$$d_{hkl}=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}},$$

布拉格反射公式

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$$

相应化为

$$\sin\theta=\frac{\lambda}{2a}\sqrt{(nh)^2+(nk)^2+(nl)^2}.$$

可见$\sin\theta$与与衍射面指数的平方和的开根成正比. 由已知条件可知

$$\sin19.611^\circ:\sin28.136^\circ:\sin35.156^\circ:\sin41.156^\circ:\sin47.769^\circ$$
$$=1:1.4050:1.7156:1.9608:2.2061.$$

对于体心立方晶系,衍射面指数的和$n(h+k+l)$为偶数出现衍射极大. 因此,对应衍射角由小到大排列的衍射晶面族是(110),(200),(121),(220),(310),而

$$\sqrt{1^2+1^2+0}:\sqrt{2^2+0+0}:\sqrt{1^2+2^2+1^2}:\sqrt{2^2+2^2+0}:\sqrt{3^2+1^2+0}$$
$$=1:1.414:1.732:2.00:2.236.$$

从各衍射角的正弦之比与衍射面指数的平方和的开根之比可以看出,二者比值是十分接近的. 存在的小小偏差,可能是测量误差所致. 因此,对应布拉格角大小为序的五条衍射线的衍射晶面族是(110),(200),(121),(220),(310).

(2) 将

$$\lambda=1.5405\text{Å},\theta=19.611^\circ,(nh\ nk\ nl)=(110)$$

代入

$$\sin\theta=\frac{\lambda}{2a}\sqrt{(nh)^2+(nk)^2+(nl)^2}$$

得到钽金属的晶格常数$a=3.246\text{Å}$.

21. 铁在20℃时,得到最小的三个衍射角分别为$8^\circ12'$,

11°38′，14°18′；当在1000℃时，最小的三个衍射角分别变成7°55′，9°9′，12°59′。已知在上述温度范围，铁金属为立方结构。

(1) 试分析在20℃和1000℃下，铁各属于何种立方结构？

(2) 在20℃下，铁的密度为7860kg/m^3，求其晶格常数。

［解　答］

(1) 对于立方晶体，晶面族(hkl)的面间距

$$d_{hkl}=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}},$$

布拉格反射公式

$$2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$$

相应化为

$$\frac{\sin\theta}{\sqrt{(nh)^2+(nk)^2+(nl)^2}}=\frac{\lambda}{2a}.$$

可见$\sin\theta$与$\sqrt{(nh)^2+(nk)^2+(nl)^2}$成正比。

对于体心立方元素晶体，衍射面指数和$n(h+k+l)$为奇数时，衍射消光；衍射面指数和$n(h+k+l)$为偶数时，衍射极大。因此，对应最小的三个衍射角的衍射面指数依次为(110)，(200)，(211)。这三个衍射角的衍射面指数平方和的平方根之比为

$$\sqrt{1^2+1^2+0}:\sqrt{2^2+0+0}:\sqrt{2^2+1^2+1^2}=1:1.41421:1.73205.$$

铁在20℃时，最小的三个衍射角的正弦值之比

$$\sin8°12' : \sin11°38' : \sin14°18'$$

$$=0.142628 : 0.201591 : 0.246999=1 : 1.41340 : 1.73177$$

可见，铁在20℃时最小的三个衍射角的正弦值之比，与体心立方元素晶体最小的三个衍射角的衍射面指数平方和的平方根之比极其接近(存在偏差一般是实验误差所致)。由此可以推断，铁在20℃时为体心立方结构。

对于面心立方元素晶体，衍射面指数nh，nk，nl全为奇数或全为偶数时，衍射极大，对应最小的三个衍射角的衍射面指数依次为

(111),(200),(220). 这三个衍射角的衍射面指数平方和的平方根之比为

$$\sqrt{1^2+1^2+1^2}:\sqrt{2^2+0+0}:\sqrt{2^2+2^2+0}=1:1.15470:1.63299.$$

铁在1000℃时,最小的三个衍射角的正弦值之比

$$\sin 7°55' : \sin 9°9' : \sin 12°59'$$
$$=0.137733 : 0.159020 : 0.224668$$
$$=1 : 1.15455 : 1.63118.$$

可见,铁在1000℃时最小的三个衍射角的正弦值之比,与面心立方元素晶体最小的三个衍射角的衍射面指数平方和的平方根之比极其接近,由此可以推断,铁在1000℃时为面心立方结构.

(2) 铁在20℃时为体心立方结构, 一个晶胞内有两个原子, 设原子的质量为m,晶格常数为a,则质量密度

$$\rho=\frac{2m}{a^3}.$$

晶格常数则为

$$a=\sqrt[3]{\frac{2m}{\rho}}.$$

一个铁原子的质量

$$m=\frac{55.847\times10^{-3}}{6.022\times10^{23}}\text{kg},$$

最后得铁在20℃时的晶格常数

$$a=2.855\text{Å}.$$

22. 对面心立方晶体,密勒指数为$(\bar{1}21)$的晶面族是否出现一级衍射斑点,从光的干射说明之.

[解 答]

由本章第10题可知,对于面心立方晶体,晶面族$(h_1h_2h_3)$的面间距

$(\bar{1}21)$晶面族的1级衍射情况．1与3晶面的面间距为d_{hkl}，对于该晶面族的1级衍射，有

$$2d_{hkl}\sin\theta=\lambda.$$

对照衍射示意图1.18，上式恰好是1与3晶面产生的光程差．也就是说1与3晶面产生的光程差为1个波长．由此推论，1与3晶面的反射光的相位差为2π，它们的确是相互加强的．但实际（对于非复式格子）的面间距为

$$d_{h_1h_2h_3}=\frac{d_{hkl}}{2}$$

即1与3晶面中间实际还有1个原子层．在这种情况下，相邻原子层的反射光的相位差为π，衍射光是相互抵消的．这就是密勒指

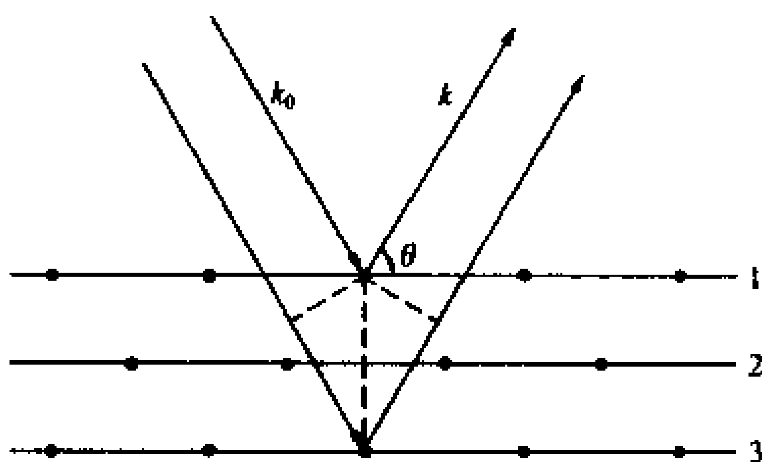


图1.18 $(\bar{1}21)$面的一级衍射

数$(\bar{1}21)$的晶面族一级衍射产生消光的原因．

23. 设有一面心立方结构的晶体，晶格常数为a．在转动单晶衍射中，已知与转轴垂直的晶面的密勒指数为(hkl)，求证

$$\sin\varphi_m=\frac{mp\lambda}{a\sqrt{h^2+k^2+l^2}},$$

其中p是一整数，φ_m是第m个衍射圆锥母线与(hkl)晶面的夹角．参见图1.19所示反射球．

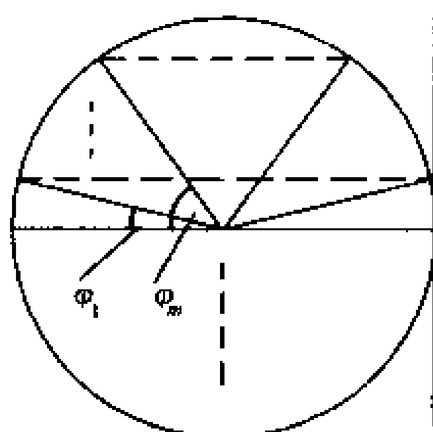


图1.19 反射球

［解 答］

转动单晶衍射法，晶体正格子转动，倒格子也转动．倒格点可以看成分布在与转轴垂直的、等间距的一个个倒格晶面上．由于倒格晶面旋转，落在反射球球面上的倒格点的迹线形成一个个圆．反射球心到迹线上任一点的连线即是X衍射极大的方向．反射球心到任一迹线的连线构成了一个个圆锥面．

设本题晶体的与转轴垂直的倒格面面指数为$(l_1l_2l_3)$，则倒格面的面间距

$$d^* = \frac{2\pi}{|\boldsymbol{R}_{l_1l_2l_3}|} = \frac{2\pi}{|l_1\boldsymbol{a}+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3|}.$$

其中正格矢$\boldsymbol{R}_{l_1l_2l_3}=l_1\boldsymbol{a}+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$与倒格面$(l_1l_2l_3)$垂直，即与转轴平行．由图1.19得

$$\sin\varphi_m = \frac{md^*}{\frac{2\pi}{\lambda}},$$

其中$2\pi/\lambda$是X光的波矢，即反射球的半径．现在已知与转轴垂直的晶面的密勒指数为(hkl)，由题5可知，晶列

$$\boldsymbol{R}_{hkl} = h\boldsymbol{a}+k\boldsymbol{b}+l\boldsymbol{c}$$

与转轴平行．利用面心立方结构晶胞基矢与原胞基矢的关系

$$a=-a_1+a_2+a_3,$$
$$b=a_1-a_2+a_3,$$
$$c=a_1+a_2-a_3.$$

可得

$$R_{hkl}=ha+kb+lc=(-h+k+l)a_1+(h-k+l)a_2+(h+k-l)a_3$$
$$=pR_{l_1l_2l_3}.$$

其中 p 是$(-h+k+l)$,$(h-k+l)$,$(h+k-l)$公约数. 由立方晶体的

$$|R_{hkl}|=|ha+kb+lc|=a\sqrt{h^2+k^2+l^2},$$

可得

$$\sin\varphi_m=\frac{mp\lambda}{a\sqrt{h^2+k^2+l^2}}.$$

24. 在20℃时铜粉末样品的一级衍射角是47.75°,在1000℃时是46.60°,求铜的线胀系数.

[解 答]

设铜的衍射面指数为(hkl),在20℃时的面间距为d_{hkl},在1000℃时的面间距为d'_{hkl},则由布拉格反射公式得

$$2d_{hkl}\sin 47.75°=\lambda,$$
$$2d'_{hkl}\sin 46.60°=\lambda.$$

由以上两式得

$$\frac{d'_{hkl}}{d_{hkl}}=\frac{\sin 47.75°}{\sin 46.60°}=1.019.$$

铜的线膨胀系数

$$\alpha=\frac{(d'_{hkl}-d_{hkl})}{d_{hkl}(1000-20)℃}=\left(\frac{d'_{hkl}}{d_{hkl}}-1\right)\cdot\frac{1}{980℃}=1.94\times10^{-5}/℃.$$

25. 若X射线沿简立方晶胞的OZ轴负方向入射,求证:当

$$\frac{\lambda}{a}=\frac{2l}{k^2+l^2}\text{或}\cos\gamma=\frac{l^2-k^2}{l^2+k^2}\text{时}$$

一级衍射线在YZ平面内，其中γ是衍射光线与OZ轴的夹角.

［**解　答**］

(1) 解法一

由布拉格反射公式

$$2d_{hkl}\sin\theta=\lambda$$

和立方晶系晶面族(hkl)的面间距

$$d_{hkl}=\frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

得到

$$\sin\theta=\frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2+k^2+l^2}.$$

将已知条件代入上式得

$$\sin\theta=\frac{l}{k^2+l^2}\sqrt{h^2+k^2+l^2}.$$

由已知条件可画出X光入射波矢$\boldsymbol{k}_0$与反射波矢$\boldsymbol{k}$的关系图. 由图1.20中的几何关系

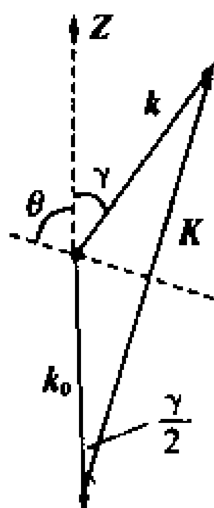


图1.20　$\boldsymbol{k}_0$与反射波矢$\boldsymbol{k}$的关系图

可知

$$\theta=\frac{\pi}{2}-\frac{\gamma}{2}.$$

于是有

$$\sin\theta=\cos\frac{\gamma}{2}=\frac{l}{k^2+l^2}\sqrt{h^2+k^2+l^2}.$$

利用

$$\cos\frac{\gamma}{2}=\sqrt{\frac{1+\cos\gamma}{2}}$$

得到

$$\cos\frac{\gamma}{2}=\frac{l}{\sqrt{k^2+l^2}}=\frac{l}{k^2+l^2}\sqrt{h^2+k^2+l^2}.$$

由上式可知，$h=0$. 于是

$$\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0=\boldsymbol{K}=k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*=k\frac{2\pi}{a}\mathring{\boldsymbol{y}}+l\frac{2\pi}{a}\mathring{\boldsymbol{z}}.$$

其中 $\mathring{\boldsymbol{y}}$ 和 $\mathring{\boldsymbol{z}}$ 分别是 x 轴和 y 轴方向的单位矢量. 于是

$$\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}_0+k\frac{2\pi}{a}\mathring{\boldsymbol{y}}+l\frac{2\pi}{a}\mathring{\boldsymbol{z}}.$$

由于 $\boldsymbol{k}_0$ 在 YZ 平面内，所以一级衍射线也在 YZ 平面内.

(2) 解法二

设 $\mathring{\boldsymbol{x}}$, $\mathring{\boldsymbol{y}}$, $\mathring{\boldsymbol{z}}$ 分别是平行于 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 轴的单位矢量，衍射波矢 $\boldsymbol{k}$ 与 $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{c}$ 轴的夹角分别为 α, β, γ 则有

$$\boldsymbol{k}=\frac{2\pi}{\lambda}(\cos\alpha\mathring{\boldsymbol{x}}+\cos\beta\mathring{\boldsymbol{y}}+\cos\gamma\mathring{\boldsymbol{z}}),$$

$$\boldsymbol{k}_0=-\frac{2\pi}{\lambda}\mathring{\boldsymbol{z}}.$$

由 1 级衍射条件可得

$$\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0=\boldsymbol{K}=h\boldsymbol{a}^*+k\boldsymbol{b}^*+l\boldsymbol{c}^*=\frac{2\pi}{\lambda}(\cos\alpha\mathring{\boldsymbol{x}}+\cos\beta\mathring{\boldsymbol{y}}+\cos\gamma\mathring{\boldsymbol{z}}+\mathring{\boldsymbol{z}}).$$

于是

$$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{K}=h2\pi=a\frac{2\pi}{\lambda}\cos\alpha,$$

$$\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{K}=k2\pi=a\frac{2\pi}{\lambda}\cos\beta$$

$$\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{K}=l2\pi=a\frac{2\pi}{\lambda}(\cos\gamma+1).$$

由以上三式解得

$$\cos\alpha=\frac{h\lambda}{a},\ \cos\beta=\frac{k\lambda}{a},\ \cos\gamma=\frac{l\lambda}{a}-1.$$

由

$$\cos^2\alpha+\cos^2\beta+\cos^2\gamma=1$$

得到

$$\frac{\lambda}{a}=\frac{2l}{h^2+k^2+l^2}.$$

将上式与已知条件

$$\frac{\lambda}{a}=\frac{2l}{k^2+l^2}$$

比较得到$h=0$. 于是

$$h\boldsymbol{a}^*=\frac{h2\pi}{a}\mathring{\boldsymbol{x}}=\frac{2\pi}{\lambda}\cos\alpha\mathring{\boldsymbol{x}}=0,$$

$$\boldsymbol{k}=\frac{2\pi}{\lambda}(\cos\beta\mathring{\boldsymbol{y}}+\cos\gamma\mathring{\boldsymbol{z}}).$$

上式说明一级衍射线在YZ平面内.

26. 一维原子链是由A,B两种原子构成,设A,B原子的散射因子分别为f_A和f_B,入射X射线垂直于原子链,证明

(1) 衍射极大条件是$a\cos\theta=n\lambda$,a是晶格常数,θ是衍射束与原子链的夹角.

(2) 当n为奇数,衍射强度比例于$|f_A-f_B|^2$.

(3) 讨论$f_A=f_B$情况.

[**解　答**]

(1) 如图1.21所示,设原子是等间距的,衍射光束与原子链的夹角为θ. 当入射X光垂直于原子链时,A原子或B原子散射波

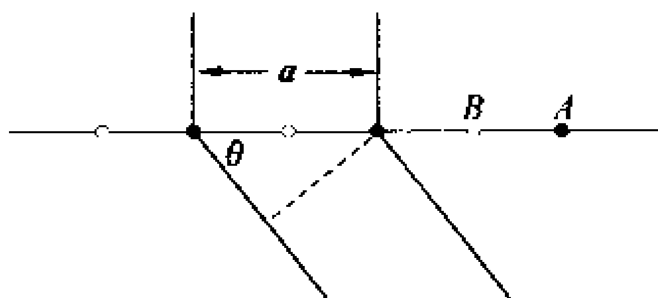


图1.21 X光衍射

的光程差为$a\cos\theta$. 当

$$a\cos\theta=n\lambda$$

时,各A原子(或B原子)的散射波的相位差为0,散射波相互加强,形成很强的衍射光.

(2) 一个原胞内包含A,B两个原子,取A原子的坐标为

$$(000),$$

B原子的坐标为

$$\left(\frac{1}{2}00\right).$$

衍射光的强度

$$I\propto\left(\sum_j f_j\cos 2n\pi hu_j\right)^2+\left(\sum_j f_j\sin 2n\pi hu_j\right)^2$$
$$=(f_A+f_B\cos n\pi h)^2.$$

从上式可知,取h为1,当n为奇数时,衍射光的强度正比于

$$|f_A-f_B|^2.$$

(3) 若$f_A=f_B=f$,当n为奇数时,衍射光的强度为0. 这时,A原子与B原子的散射波的相位差为π,相位相反,互相抵消,即对应消光现象.

当n为偶数时,衍射光的强度最强,

$$I\propto 4f^2.$$

27. 证明,当电子的几率分布函数$\rho(\boldsymbol{r})$与方向无关时,原子散

射因子是一实数.

[解　答]

由《固体物理教程》(1.37)式得，原子散射因子

$$f(s) = \int e^{i\frac{2\pi}{\lambda}s\cdot r}\rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau.$$

当电子的几率分布函数$\rho(\boldsymbol{r})$与方向无关时，设

$$\rho(\boldsymbol{r})=\rho(r)$$

$$\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{r}=sr\cos\varphi,$$

$$\mathrm{d}\tau=2\pi r^2\sin\varphi\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}r,$$

其中取s的方向为球坐标的极轴方向. 于是

$$f(s)=\int e^{i\frac{2\pi}{\lambda}s\cdot r}\rho(\boldsymbol{r})\mathrm{d}\tau=\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}e^{i\frac{2\pi rs\cos\varphi}{\lambda}}\rho(r)2\pi r^2\sin\varphi\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}r.$$

作变量变换

$$x=\frac{2\pi sr\cos\varphi}{\lambda},$$

$$2\pi r\sin\varphi\mathrm{d}\varphi=-\frac{\lambda\mathrm{d}x}{s}.$$

得到

$$f(s)=\int_0^{\infty}-\frac{\lambda r}{s}\rho(r)\left[\int_{2\pi sr/\lambda}^{-2\pi sr/\lambda}e^{ix}\mathrm{d}x\right]\mathrm{d}r$$

$$=\int_0^{\infty}\frac{2\lambda r}{s}\rho(r)\sin\left(\frac{2\pi sr}{\lambda}\right)\mathrm{d}r=R.$$

上式积分R是一个实数.

第二章　晶体的结合

思　考　题

1. 是否有与库仑力无关的晶体结合类型?

[解　答]

共价结合中,电子虽然不能脱离电负性大的原子,但靠近的两个电负性大的原子可以各出一个电子,形成电子共享的形式,即这一对电子的主要活动范围处于两个原子之间,通过库仑力,把两个原子连接起来. 离子晶体中,正离子与负离子的吸引力就是库仑力. 金属结合中,原子实依靠原子实与电子云间的库仑力紧紧地吸引着. 分子结合中,是电偶极矩把原本分离的原子结合成了晶体. 电偶极矩的作用力实际就是库仑力. 氢键结合中,氢先与电负性大的原子形成共价结合后,氢核与负电中心不再重合,迫使它通过库仑力再与另一个电负性大的原子结合. 可见,所有晶体结合类型都与库仑力有关.

2. 如何理解库仑力是原子结合的动力?

[解　答]

晶体结合中,原子间的排斥力是短程力,在原子吸引靠近的过程中,把原本分离的原子拉近的动力只能是长程力,这个长程吸引力就是库仑力. 所以,库仑力是原子结合的动力.

3. 晶体的结合能，晶体的内能，原子间的相互作用势能有何区别？

[解 答]

自由粒子结合成晶体过程中释放出的能量，或者把晶体拆散成一个个自由粒子所需要的能量，称为晶体的结合能.

原子的动能与原子间的相互作用势能之和为晶体的内能.

在0K时，原子还存在零点振动能. 但零点振动能与原子间的相互作用势能的绝对值相比小得多. 所以，在0K时原子间的相互作用势能的绝对值近似等于晶体的结合能.

4. 原子间的排斥作用取决于什么原因？

[解 答]

相邻的原子靠得很近，以至于它们内层闭合壳层的电子云发生重叠时，相邻的原子间便产生巨大排斥力. 也就是说，原子间的排斥作用来自相邻原子内层闭合壳层电子云的重叠.

5. 原子间的排斥作用和吸引作用有何关系？起主导的范围是什么？

[解 答]

在原子由分散无规的中性原子结合成规则排列的晶体过程中，吸引力起了主要作用. 在吸引力的作用下，原子间的距离缩小到一定程度，原子间才出现排斥力. 当排斥力与吸引力相等时，晶体达到稳定结合状态. 可见，晶体要达到稳定结合状态，吸引力与排斥力缺一不可. 设此时相邻原子间的距离为r_0，当相邻原子间的距离$r>r_0$时，吸引力起主导作用；当相邻原子间的距离$r<r_0$时，排斥力起主导作用.

6. 共价结合为什么有"饱和性"和"方向性"?

[解　答]

设 N 为一个原子的价电子数目，对于ⅣA，ⅤA，ⅥA，ⅦA 族元素，价电子壳层一共有8个量子态，最多能接纳$(8-N)$个电子，形成$(8-N)$个共价键. 这就是共价结合的"饱和性".

共价键的形成只在特定的方向上，这些方向是配对电子波函数的对称轴方向，在这个方向上交迭的电子云密度最大. 这就是共价结合的"方向性".

7. 共价结合，两原子电子云交迭产生吸引，而原子靠近时，电子云交迭会产生巨大的排斥力，如何解释?

[解　答]

共价结合，形成共价键的配对电子，它们的自旋方向相反，这两个电子的电子云交迭使得体系的能量降低，结构稳定. 但当原子靠得很近时，原子内部满壳层电子的电子云交迭，量子态相同的电子产生巨大的排斥力，使得系统的能量急剧增大.

8. 试解释一个中性原子吸收一个电子一定要放出能量的现象.

[解　答]

当一个中性原子吸收一个电子变成负离子，这个电子能稳定的进入原子的壳层中，这个电子与原子核的库仑吸引能的绝对值一定大于它与其他电子的排斥能. 但这个电子与原子核的库仑吸引能是一负值. 也就是说，当中性原子吸收一个电子变成负离子后，这个离子的能量要低于中性原子的能量. 因此，一个中性原子吸收一个电子一定要放出能量.

9. 如何理解电负性可用电离能加亲和能来表征?

［解　答］

使原子失去一个电子所需要的能量称为原子的电离能，电离能的大小可用来度量原子对价电子的束缚强弱. 一个中性原子获得一个电子成为负离子所释放出来的能量称为电子亲和能. 放出来的能量越多，这个负离子的能量越低，说明中性原子与这个电子的结合越稳定. 也就是说，亲和能的大小也可用来度量原子对电子的束缚强弱. 原子的电负性大小是原子吸引电子的能力大小的度量. 用电离能加亲和能来表征原子的电负性是符合电负性的定义的.

10. 为什么许多金属为密积结构?

［解　答］

金属结合中，受到最小能量原理的约束，要求原子实与共有电子电子云间的库仑能要尽可能的低(绝对值尽可能的大). 原子实越紧凑，原子实与共有电子电子云靠得就越紧密，库仑能就越低. 所以，许多金属的结构为密积结构.

11. 何为杂化轨道?

［解　答］

为了解释金刚石中碳原子具有4个等同的共价键，1931年泡林(Pauling)和斯莱特(Slater)提出了杂化轨道理论. 碳原子有4个价电子，它们分别对应 φ_{2s}，φ_{2p_x}，φ_{2p_y}，φ_{2p_z} 量子态，在构成共价键时，它们组成了4个新的量子态

$$\psi_1=\frac{1}{2}(\varphi_{2s}+\varphi_{2p_x}+\varphi_{2p_y}+\varphi_{2p_z})$$

$$\psi_2=\frac{1}{2}(\varphi_{2s}+\varphi_{2p_x}-\varphi_{2p_y}-\varphi_{2p_z})$$

$$\psi_3=\frac{1}{2}(\varphi_{2s}-\varphi_{2p_x}+\varphi_{2p_y}-\varphi_{2p_z})$$

$$\psi_1=\frac{1}{2}(\varphi_{2s}-\varphi_{2p_x}-\varphi_{2p_y}+\varphi_{2p_z})$$

4 个电子分别占据 $\psi_1,\psi_2,\psi_3,\psi_4$ 新轨道，在四面体顶角方向（参见《固体物理教程》图 1.18）形成 4 个共价键.

12. 你认为固体的弹性强弱主要由排斥作用决定呢，还是吸引作用决定？

［解　答］

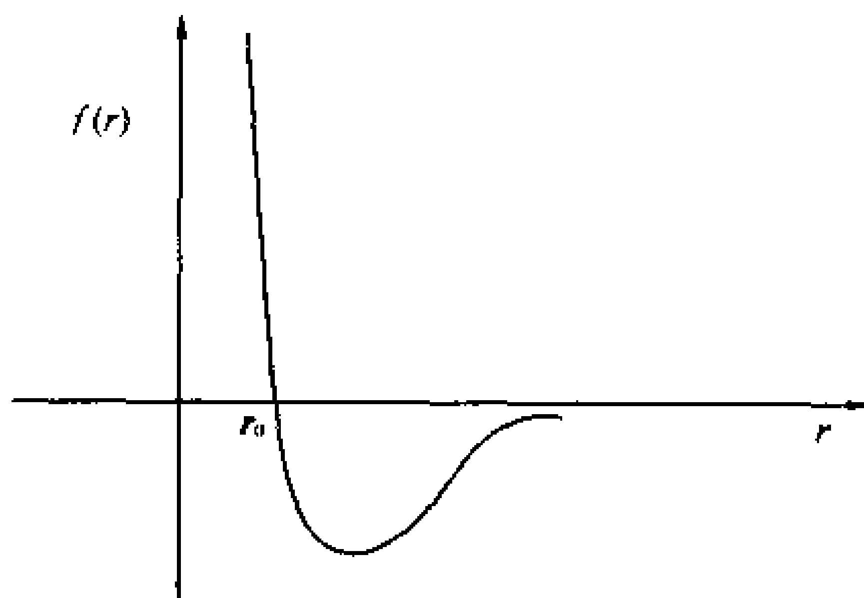


图 2.1　固体中原子间的作用力

如图 2.1 所示，r_0 附近的力曲线越陡，当施加一定外力，固体的形变就越小. r_0 附近力曲线的斜率决定了固体的弹性性质. 而 r_0 附近力曲线的斜率主要取决于排斥力. 因此，固体的弹性强弱主要由排斥作用决定.

13. 固体呈现宏观弹性的微观本质是什么？

［解　答］

固体受到外力作用时发生形变，外力撤消后形变消失的性质称为固体的弹性. 设无外力时相邻原子间的距离为 r_0，当相邻原子

间的距离$r>r_0$时,吸引力起主导作用;当相邻原子间的距离$r<r_0$时,排斥力起主导作用.当固体受挤压时,$r<r_0$,原子间的排斥力抗击着这一形变.当固体受拉伸时,$r>r_0$,原子间的吸引力抗击着这一形变.因此,固体呈现宏观弹性的微观本质是原子间存在着相互作用力,这种作用力既包含着吸引力,又包含着排斥力.

14. 你是如何理解弹性的.当施加一定力,形变大的弹性强呢,还是形变小的强?

[解　答]

对于弹性形变,相邻原子间的距离在r_0附近变化.令$r=r_0+\Delta r$,则有

$$r^{-m}=(r_0+\Delta r)^{-m}=r_0^{-m}\left(1+\frac{\Delta r}{r_0}\right)^{-m}\approx r_0^{-m}\left(1-m\,\frac{\Delta r}{r_0}\right),$$

$$r^{-n}\approx r_0^{-n}\left(1-n\,\frac{\Delta r}{r_0}\right).$$

因为$\Delta r/r_0$是相对形变,弹性力学称为应变,并计作S,所以原子间的作用力

$$f=-\frac{A}{r^m}+\frac{B}{r^n}=-\frac{A}{r_0^m}+\frac{B}{r_0^n}+\frac{AmS}{r_0^m}-\frac{BnS}{r_0^n}=\left(\frac{Am}{r_0^m}-\frac{Bn}{r_0^n}\right)S.$$

再令

$$\frac{Am}{r_0^m}-\frac{Bn}{r_0^n}=c,$$

$$f=cS.$$

可见,当施加一定力,形变S大的固体c小,形变S小的固体c大.固体的弹性是固体的属性,它与外力和形变无关.弹性常数c是固体的属性,它的大小可作为固体弹性强弱的度量.因此,当施加一定力,形变大的弹性弱,形变小的强.从这种意义上说,金刚石的弹性最强.

15. 拉伸一长棒,任一横截面上的应力是什么方向?压缩时,又是什么方向?

[解　答]

如图2.2所示,在长棒中取一横截面,长棒被拉伸时,从截面的右边看,应力向右,但从截面的左边看,应力向左. 压缩时,如图2.3所示,应力方向与拉伸时正相反. 可见,应力方向依赖于所取截面的外法线矢量的方向.

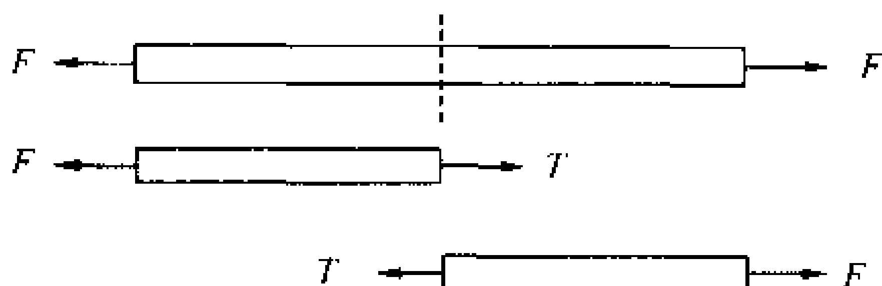


图2.2　拉伸时棒中的应力

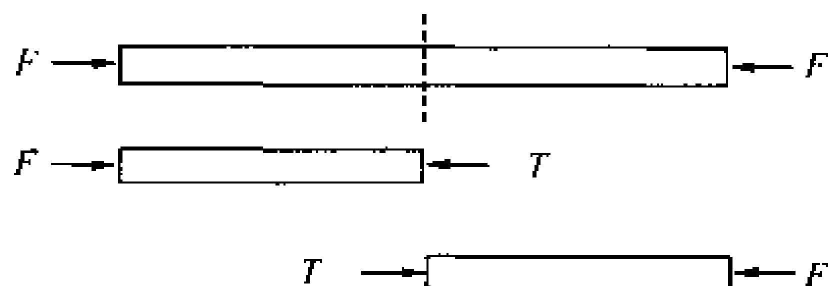


图2.3　压缩时棒中的应力

16. 固体中某一面积元两边的应力有何关系?

[解　答]

以上题为例,在长棒中平行于横截面取一很薄的体积元,拉伸时体积元两边受的应力如图2.4所示.

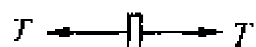


图2.4 拉伸时体积元两边的应力

压缩时体积元两边受的应力如图2.5所示.



图2.5 压缩时体积元两边的应力

当体积元无限薄,体积元将变成面积元. 从以上两图可以看出,面积元两边的应力大小相等、方向相反.

17. 沿某立方晶体一晶轴取一细长棒做拉伸实验,忽略宽度和厚度的形变,由此能否测出弹性劲度常数c_{11}?

[解 答]

立方晶体a, b, c轴是等价的,设长棒方向为x(a,或b,或c)轴方向,做拉伸实验时若忽略宽度和厚度的形变,则只有应力T_1应变S_1不为0,其他应力应变分量都为0. 由《固体物理教程》(2.55)可得$T_1=c_{11}S_1$. 设长棒的横截面积为A,长度为L,拉伸力为F,伸长量为ΔL,则有:$T_1=F/A$, $S_1=\Delta L/L$. 于是,$c_{11}=FL/A\Delta L$.

18. 若把上题等价成弹簧的形变,弹簧受的力$F=-kx$,k与c_{11}有何关系?

[解 答]

上题中长棒受的力

$$F=\frac{A}{L}c_{11}\Delta L,$$

长棒的伸长量ΔL即是弹簧的伸长量x. 因此,

$$k=\frac{A}{L}c_{11}.$$

可见，弹簧的弹性系数k与弹性劲度常数的量纲是不同的.

19. 固体中的应力与理想流体中的压强有何关系?

[解 答]

固体受挤压时，固体中的正应力T_1,T_2,T_3与理想流体中的压强是等价的，但T_4,T_5,T_6不同于理想流体中的压强概念. 因为压强的作用力与所考虑截面垂直，而T_4, T_5, T_6与所考虑截面平行. 也就是说，理想流体中不存在与所考虑截面平行的作用力. 这是因为理想流体分子间的距离比固体原子间距大得多，流层与流层分子间不存在切向作用力.

20. 固体中的弹性波与理想流体中传播的波有何差异? 为什么?

[解 答]

理想流体中只能传播纵波. 固体中不仅能传播纵波，还能传播切变波. 这是因为理想流体分子间距离大，分子间不存在切向作用力，只存在纵向作用力;而固体原子间距离小，原子间不仅存在纵向作用力，还存在切向作用力.

习 题

1. 有一晶体，平衡时体积为V_0，原子间相互作用势为U_0. 如果相距为r的两原子互作用势为

$$u(r)=-\frac{\alpha}{r^m}+\frac{\beta}{r^n},$$

证明

(1) 体积弹性模量为

$$K=|U_0|\frac{mn}{9V_0}.$$

（2）求出体心立方结构惰性分子晶体的体积弹性模量.

［解　答］

（1）设晶体共含有 N 个原子,则总能量为

$$U(r) = \frac{1}{2}\sum_i {\sum_j}' u(r_{ij}).$$

由于晶体表面层的原子的数目与晶体内原子数目相比少得多,因此可忽略它们之间的差异,于是上式简化为

$$U = \frac{N}{2}{\sum_j}' u(r_{ij}).$$

设最近邻原子间的距离为 R,则有

$$r_{ij} = a_j R,$$

再令

$$A_m = {\sum_j}' \frac{1}{a_j^m},\ A_n = {\sum_j}' \frac{1}{a_j^n},$$

得到

$$U = \frac{N}{2}\left(-\frac{\alpha A_m}{R^m} + \frac{\beta A_n}{R^n}\right).$$

平衡时 $R = R_0$,则由已知条件 $U(R_0) = U_0$,得

$$\frac{N}{2}\left(-\frac{\alpha A_m}{R_0^m} + \frac{\beta A_n}{R_0^n}\right) = U_0. \tag{1}$$

由平衡条件

$$\left.\frac{\mathrm{d}U(R)}{\mathrm{d}R}\right|_{R_0} = 0$$

得

$$\frac{N}{2}\left(\frac{m\alpha A_m}{R_0^{m+1}} - \frac{n\beta A_n}{R_0^{n+1}}\right) = 0. \tag{2}$$

由（1）,（2）两式可解得

$$\alpha A_m=\frac{2U_0}{N(m-n)}nR_0^m,$$

$$\beta A_n=\frac{2U_0}{N(m-n)}mR_0^n.$$

利用体积弹性模量公式[参见《固体物理教程》(2.14)式]

$$K=\frac{R_0^2}{9V_0}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0}$$

得

$$\begin{aligned}K&=\frac{1}{9V_0}\frac{N}{2}\left[-\frac{m(m+1)\alpha A_m}{R_0^m}+\frac{n(n+1)\beta A_n}{R_0^n}\right]\\&=\frac{1}{9V_0}\frac{N}{2}\left[-\frac{m(m+1)}{R_0^m}\frac{2U_0nR_0^m}{N(m-n)}+\frac{n(n+1)}{R_0^n}\frac{2U_0mR_0^n}{N(m-n)}\right]\\&=-U_0\frac{mn}{9V_0}.\end{aligned}$$

由于$U_0<0$,因此$U_0=-|U_0|$,于是

$$K=|U_0|\frac{mn}{9V_0}.$$

(2) 由《固体物理教程》(2.18)式可知，一对惰性气体分子的互作用势能为

$$u(r)=-\frac{A}{r^6}+\frac{B}{r^{12}}.$$

若令

$$\epsilon=\frac{A^2}{4B},\ \sigma=\left(\frac{B}{A}\right)^{1/6},$$

则N个惰性气体分子的互作用势能可表示为

$$U(R)=2N\epsilon\left[A_{12}\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{12}-A_6\left(\frac{\sigma}{R}\right)^{6}\right].$$

由平衡条件

$$\left.\frac{\mathrm{d}U(R)}{\mathrm{d}R}\right|_{R_0}=0,$$

可得

$$R_0=\sigma\left(\frac{2A_{12}}{A_6}\right)^{1/6}.$$

进一步得

$$U_0=U(R_0)=-\frac{N\epsilon A_6^2}{2A_{12}}.$$

代入

$$K=|U_0|\frac{mn}{9V_0},$$

并取$m=6,n=12,V_0=\frac{4N}{3\sqrt{3}}R_0^3$得

$$K=\frac{3\sqrt{3}\epsilon}{\sqrt{2}\sigma^3}A_{12}\left(\frac{A_6}{A_{12}}\right)^{5/2}.$$

对体心立方晶体有

$$A_6=12.25,\ A_{12}=9.11.$$

于是

$$K=\frac{70.1\epsilon}{\sigma^3}.$$

2. 一维原子链，正负离子间距为a，试证：马德隆常数为$\mu=2\ln 2$.

[解　答]

相距r_{ij}的两个离子间的互作用势能可表示成

$$u(r_{ij})=\mp\frac{q^2}{4\pi r_{ij}}+\frac{b}{r_{ij}^n}.$$

设最近邻原子间的距离为R，则有

$$r_{ij}=a_jR,$$

则总的离子间的互作用势能

$$U=\frac{N}{2}\sum_j{}'u(r_{ij})=-\frac{N}{2}\left[\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 R}\sum_j{}'\left(\frac{\pm 1}{a_j}\right)-\frac{1}{R^n}\sum_j{}'\frac{b}{a_j^n}\right].$$

其中

$$\mu=\sum_j{}'\pm\frac{1}{a_j}$$

为离子晶格的马德隆常数，式中+、−号分别对应于与参考离子相异和相同的离子.

任选一正离子作为参考离子，在求和中对负离子取正号，对正离子取负号，考虑到对一维离子链，参考离子两边的离子是正负对称分布的，则有

$$\mu=\sum_j{}'\frac{(\pm 1)}{a_j}=2\left[\frac{1}{1}-\frac{1}{2}+\frac{1}{3}-\frac{1}{4}+\cdots\right].$$

利用下面的展开式

$$\ln(1+x)=x-\frac{x^2}{2}+\frac{x^3}{3}-\frac{x^4}{4}+\cdots,$$

并令$x=1$，得

$$1-\frac{1}{2}+\frac{1}{3}-\frac{1}{4}+\cdots=\ln(1+1)=\ln 2.$$

于是，一维离子链的马德隆常数为

$$\mu=2\ln 2.$$

3. 计算面心立方简单格子的A_6和A_{12}

(1) 只计最近邻；

(2) 计算到次近邻；

(3) 计算到次次近邻.

[解　答]

图2.6示出了面心立方简单格子的一个晶胞. 角顶O原子周围有8个这样的晶胞，标号为1的原子是原子O的最近邻，标号为2的原子是O原子的次近邻，标号为3的原子是O原子的次次近邻.

由此得到，面心立方简单格子任一原子有12个最近邻、6个次近邻及24个次次近邻．以最近邻距离度量，其距离分别为：$a_j=1$，$a_j=\sqrt{2}$，$a_j=\sqrt{3}$．由

$$A_6=\sum_j{}'\left(\frac{1}{a_j}\right)^6,\quad A_{12}=\sum_j{}'\left(\frac{1}{a_j}\right)^{12}.$$

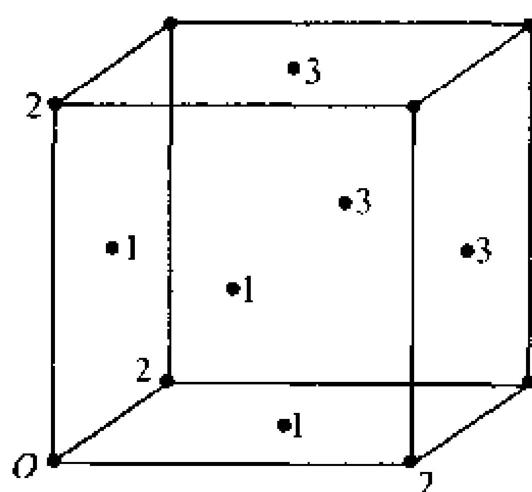


图2.6　面心立方晶胞

得

(1) 只计最近邻时

$$A_6(1)=12\times\left(\frac{1}{1}\right)^6=12,$$

$$A_{12}(1)=12\times\left(\frac{1}{1}\right)^{12}=12.$$

(2) 计算到次近邻时

$$A_6(2)=12\times\left(\frac{1}{1}\right)^6+6\times\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^6=12.750,$$

$$A_{12}(2)=12\times\left(\frac{1}{1}\right)^{12}+6\times\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{12}=12.094.$$

(3) 计算到次次近邻时

$$A_6(3)=12\times\left(\frac{1}{1}\right)^6+6\times\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^6+24\times\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^6$$
$$=12.750+0.889$$

$$=13.639,$$

$$A_{12}(3)=12\times\left(\frac{1}{1}\right)^{12}+6\times\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{12}+24\times\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^{12}$$

$$=12.094+0.033$$

$$=12.127.$$

由以上可以看出，由于A_{12}中的幂指数较大，A_{12}收敛得很快，而A_6中的幂指数较小，因此A_6收敛得较慢. 通常所采用的面心立方简单格子的A_6和A_{12}的数值分别是14.45与12.13.

4. 用埃夫琴方法计算二维正方离子（正负两种）格子的马德隆常数.

[**解　答**]

马德隆常数的定义式为

$$\mu=\sum_j{}'\pm\frac{1}{a_j},$$

式中+、一号分别对应于与参考离子相异和相同的离子. 二维正方离子（正负两种）格子，实际是一个面心正方格子. 图2.7示出了一个埃夫琴晶胞. 设参考离子O为正离子，位于边棱中点的离子为负离子，它们对晶胞的贡献为$4\times(1/2)$，对参考离子库仑能的贡献为

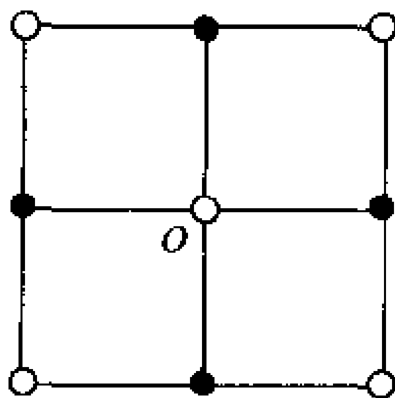


图2.7　二维正方离子晶格

$$\frac{4\times\frac{1}{2}}{1}.$$

顶角上的离子为正离子，它们对晶胞的贡献为$4\times(1/4)$，对参考离子库仑能的贡献为

$$-\frac{4\times\frac{1}{4}}{\sqrt{2}}.$$

因此通过一个埃夫琴晶胞算出的马德隆常数为

$$\mu=\frac{4\times\frac{1}{2}}{1}-\frac{4\times\frac{1}{4}}{\sqrt{2}}=1.293.$$

再选取$2^2=4$个埃夫琴晶胞作为考虑对象，这时离子O的最近邻、次近邻均在所考虑的范围内，它们对库仑能的贡献为

$$\frac{4}{1}-\frac{4}{\sqrt{2}},$$

而边棱上的离子对库仑能的贡献为

$$-\frac{4\times\frac{1}{2}}{2}+\frac{8\times\frac{1}{2}}{\sqrt{5}},$$

顶角上的离子对库仑能的贡献为

$$-\frac{4\times\frac{1}{4}}{\sqrt{8}},$$

这时算出的马德隆常数为

$$\mu=\left(\frac{4}{1}-\frac{4}{\sqrt{2}}\right)+\left(-\frac{4\times\frac{1}{2}}{2}+\frac{8\times\frac{1}{2}}{\sqrt{5}}\right)-\frac{4\times\frac{1}{4}}{\sqrt{8}}$$
$$=1.607.$$

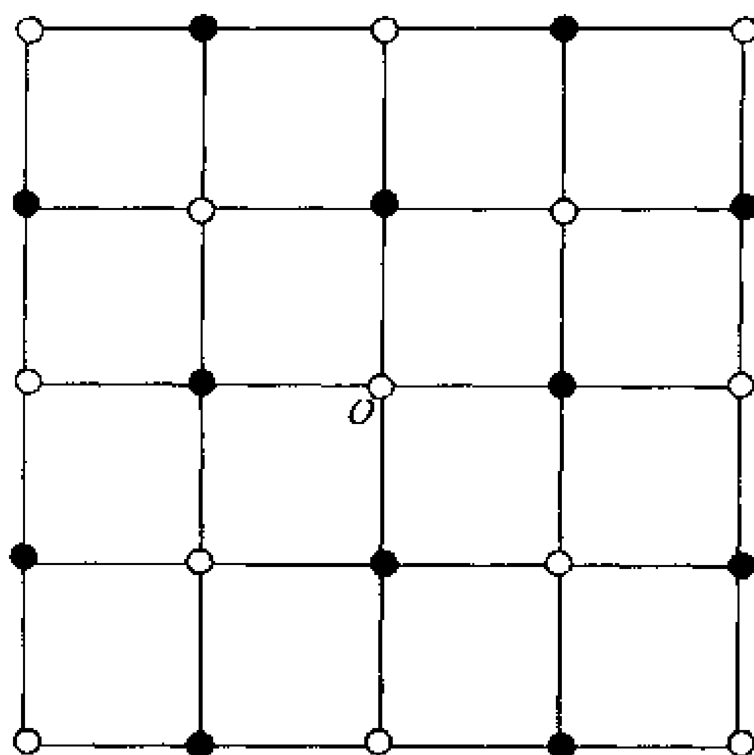


图2.8　4个埃夫琴晶胞

同理对 $3^2=9$ 个埃夫琴晶胞进行计算，所得结果为

$$\mu=\left(\frac{4}{1}-\frac{4}{\sqrt{2}}\right)+\left(-\frac{4}{2}+\frac{8}{\sqrt{5}}-\frac{4}{\sqrt{8}}\right)+\left(\frac{4\times\frac{1}{2}}{3}-\frac{8\times\frac{1}{2}}{\sqrt{10}}+\frac{8\times\frac{1}{2}}{\sqrt{13}}-\frac{4\times\frac{1}{4}}{\sqrt{18}}\right)$$

$$=1.611.$$

对 $4^2=16$ 个埃夫琴晶胞进行计算，所得结果为

$$\mu=\left(\frac{4}{1}-\frac{4}{\sqrt{2}}\right)+\left(-\frac{4}{2}+\frac{8}{\sqrt{5}}-\frac{4}{\sqrt{8}}\right)+\left(\frac{4}{3}-\frac{8}{\sqrt{10}}+\frac{8}{\sqrt{13}}-\frac{4}{\sqrt{18}}\right)+$$

$$\left(-\frac{4\times\frac{1}{2}}{4}+\frac{8\times\frac{1}{2}}{\sqrt{17}}-\frac{8\times\frac{1}{2}}{\sqrt{20}}+\frac{8\times\frac{1}{2}}{\sqrt{25}}-\frac{4\times\frac{1}{4}}{\sqrt{32}}\right)$$

$=1.614.$

当选取 n^2 个埃夫琴晶胞来计算二维正方离子(正负两种)格子的马德隆常数,其计算公式(参见刘策军,二维NaCl晶体马德隆常数计算,《大学物理》,Vol. 14,No. 12,1995.)为

$$\mu=4[A_{n-1}+B_n]+8[C_{n-1}+D_n],\ n>1.$$

其中

$$A_{n-1}=\sum_{t=1}^{n-1}(-1)^{t+1}\frac{1}{t},$$

$$B_n=(-1)^{n+1}\frac{1}{2n},$$

$$C_{n-1}=\left(-\frac{1}{2\sqrt{1^2+1^2}}\right)+\left(-\frac{1}{2\sqrt{2^2+2^2}}+\frac{1}{\sqrt{2^2+1^2}}\right)+\cdots$$
$$+\left(-\frac{1}{2\sqrt{(n-1)^2+(n-1)^2}}+\frac{1}{\sqrt{(n-1)^2+(n-2)^2}}-\cdots\right.$$
$$\left.+(-1)^{n-1}\frac{1}{\sqrt{(n-1)^2+1^2}}\right),$$

$$D_n=-\frac{1}{8\sqrt{n^2+n^2}}+\frac{1}{2\sqrt{n^2+(n-1)^2}}-\cdots+(-1)^n\frac{1}{2\sqrt{n^2+1^2}}.$$

5. 用埃夫琴方法计算CsCl型离子晶体的马德隆常数.

(1) 只计最近邻;

(2) 取八个晶胞.

[**解　答**]

(1) 图2.9是CsCl晶胞结构,即只计及最近邻的最小埃夫琴晶胞,图2.9(a)是将Cs^+取在体心位置的结构,图2.9(b)是将Cl^-取在体心位置的结构. 容易求得在只计及最近邻情况下,马德隆常数为1.

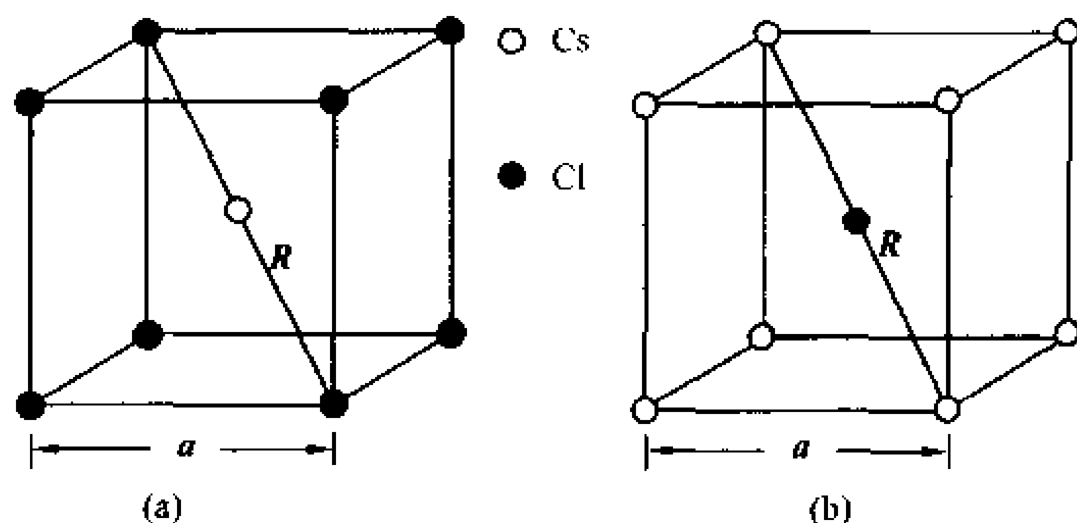


图2.9 (a) Cs取为体心的CsCl晶胞,(b) Cl取为体心的CsCl晶胞

(2) 图2.10是由8个CsCl晶胞构成的埃夫琴晶胞.8个最近邻在埃夫琴晶胞内,每个离子对晶胞的贡献为1,它们与参考离子异号,所以这8个离子对马德隆常数的贡献为8.

埃夫琴晶胞6个面心上的离子与参考离子同号,它们对埃夫琴晶胞的贡献是1/2,它们与参考离子的距离为$\frac{2R}{\sqrt{3}}$,它们对马德隆常数的贡献为$-\frac{6\times(1/2)}{2/\sqrt{3}}$.

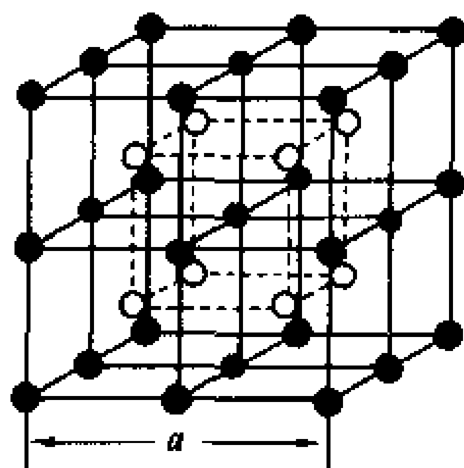


图2.10 8个CsCl晶胞构成的一个埃夫琴晶胞

埃夫琴晶胞楞上的12个离子，与参考离子同号，它们对埃夫琴晶胞的贡献是1/4，它们与参考离子的距离为$\frac{2\sqrt{2}R}{\sqrt{3}}$，它们对马德隆常数的贡献为$-\frac{12\times(1/4)}{2\sqrt{2}/\sqrt{3}}$.

埃夫琴晶胞角顶上的8个离子，与参考离子同号，它们对埃夫琴晶胞的贡献是1/8，它们与参考离子的距离为$2R$，它们对马德隆常数的贡献为$-\frac{8\times(1/8)}{2}$. 由8个CsCl晶胞构成的埃夫琴晶胞计算的马德隆常数

$$\mu=8-\frac{6\times(1/2)}{2/\sqrt{3}}-\frac{12\times(1/4)}{2\sqrt{2}/\sqrt{3}}-\frac{8\times(1/8)}{2}=3.064806.$$

为了进一步找到马德隆常数的规律，我们又计算了由27个CsCl晶胞构成的埃夫琴晶胞的马德隆常数. 结果发现，由27个CsCl晶胞构成的埃夫琴晶胞的马德隆常数是0.439665. 马德隆常数的不收敛，说明CsCl晶胞结构的马德隆常数不能用传统的埃夫琴方法计算. 为了找出合理的计算方法，必须首先找出采用单个埃夫琴晶胞时马德隆常数不收敛的原因.

为了便于计算，通常取参考离子处于埃夫琴晶胞的中心. 如果以Cs^+作参考离子，由于埃夫琴晶胞是电中性的要求，则边长为$2pa$(p是大于或等于1的整数)的埃夫琴晶胞是由$(2p)^3$个CsCl晶胞所构成，埃夫琴晶胞最外层的离子与参考离子同号，而边长为$(2p+1)$的埃夫琴晶胞是由$(2p+1)^3$个CsCl晶胞所构成，但埃夫琴晶胞的最外层离子与参考离子异号. 如果以Cl^-作参考离子也有同样的规律. 设参考离子处于坐标原点O，沿与晶胞面垂直的方向(分别取为x, y, z，图2.11示出了z轴)看去，与参考离子同号的离子都分布在距O点ia的层面上，其中i是大于或等于1的整数；与O点离子异号的离子都分布在距O点$(i-0.5)a$的层面上. 图2.11(a)示出了同号离子层，图2.11(b)示出了异号离子层.

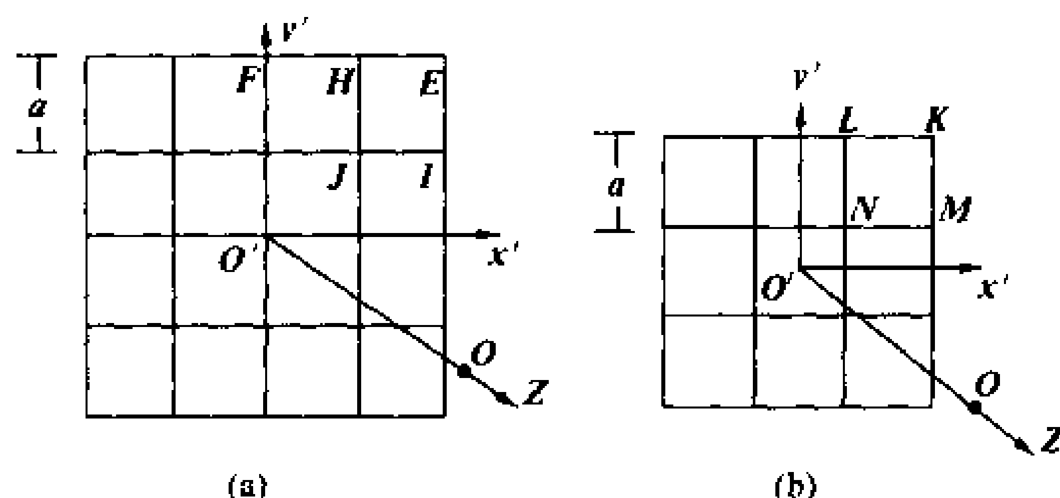


图2.11 离子层示意图

(a) 表示同号离子层,O 离子所在层与 O' 离子所在层相距 ia;

(b) 表示异号离子层,O 离子所在层和 O' 离子所在层相距 $(i-0.5)a$

当CsCl 埃夫琴晶胞边长很大时,晶胞最外层的任一个离子对参考离子的库仑能都变得很小,但它们对参考离子总的的库仑能不能忽略. 对于由 $(2p)^3$ 个 CsCl 晶胞所构成的埃夫琴晶胞来说,最外层有 $6\times(2p)^2$ 个与参考离子同号的离子,它们与参考离子的距离为 $(1/2)pa\sim(\sqrt{3}/2)pa$,它们与参考离子的库仑能为 $pe^2/4\pi\varepsilon_0 a$ 量级,这是一个相对大的正值. 对于由 $(2p+1)^3$ 个 CsCl 晶胞所构成的埃夫琴晶胞来说,最外层有 $6\times(2p+1)^2$ 个与参考离子异号的离子,它们与参考离子的库仑能为 $-pe^2/4\pi\varepsilon_0 a$ 量级,这是一个绝对值相对大的负值. 因此,由 $(2p)^3$ 个CsCl 晶胞构成的埃夫琴晶胞所计算的库仑能,与由 $(2p+1)^3$ 个CsCl 晶胞构成的埃夫琴晶胞所计算的库仑能会有较大的差异. 即每一情况计算的库仑能都不能代表CsCl 晶体离子间相互作用的库仑能. 因此,这两种情况所计算的马德隆常数也必定有较大的差异. 由 1 个CsCl 晶胞、8 个 CsCl 晶胞和 27 个 CsCl 晶胞构成的埃夫琴晶胞的计算可知,CsCl 埃夫琴晶胞体积不大时,这种现象已经存在.

为了克服埃夫琴方法在计算马德隆常数时的局限性，可采取以下方法：令由$(2p)^3$个CsCl晶胞构成的埃夫琴晶胞计算的库仑能为U_1，由$(2p+1)^3$个CsCl晶胞构成的埃夫琴晶胞所计算的库仑能为U_2，则CsCl晶体离子间相互作用的库仑能可近似取作

$$U=\frac{1}{2}(U_1+U_2) \tag{1}$$

因子1/2的引入是考虑到除了$(2p+1)^3$个CsCl晶胞构成的埃夫琴晶胞最外层离子外，其他离子间的库仑能都累计了两遍. 计算U_1和U_2时要选取体积足够大的埃夫琴晶胞，此时埃夫琴晶胞最外层离子数与晶胞内的离子数相比是个很小的数. 相应的马德隆常数应为

$$\mu=\frac{1}{2}(\mu_1+\mu_2) \tag{2}$$

其中：

$\mu_1=\sum_i{}'\left(\pm\frac{1}{a_i}\right)$是由$(2p)^3$个CsCl晶胞构成的埃夫琴晶胞计算的值；$\mu_2=\sum_i{}'\left(\pm\frac{1}{a_i}\right)$由$(2p+1)^3$个CsCl晶胞构成的埃夫琴晶胞所计算的值.

为简化计算，特选取晶胞边长a为计算单位. 由于$2R=\sqrt{3}a$，所以

$$\mu=\frac{\sqrt{3}}{2}\mu',$$

$$\mu'=\sum_i{}'\left(\pm\frac{1}{a_i'}\right) \tag{3}$$

其中a_i'是某一离子到参考点的距离与a的比值.

考虑到对称性，对选定的埃夫琴晶胞，把晶胞的离子看成分布在一个个以参考离子为对称心的正六面体的六个面上，体积不同的正六面体六个面上的离子分别计算.

由$(2p)^3$个CsCl晶胞构成埃夫琴晶胞时，由分析整理可得

$$\mu_1=\frac{\sqrt{3}}{2}\left(\sum_{i=1}^{p-1}A_i+\sum_{i=1}^{p}B_i+C_p\right),\tag{4}$$

由$(2p+1)^3$个CsCl晶胞构成埃夫琴晶胞时，

$$\mu_2=\frac{\sqrt{3}}{2}\left(\sum_{i=1}^{p-1}(A_i+B_i)+D_p\right),\tag{5}$$

其中：

$$A_i=-\sum_{x'=0}^{i}\sum_{y'=0}^{i}\frac{k_{x'y'}}{\sqrt{x'^2+y'^2+i^2}}\quad(1\leqslant i<p),\tag{6}$$

A_i表示与O点距离为ia的6个面上所有的离子对马德隆常数的贡献. 因为这些离子与参考离子同号，故取负号. x'、y'是离子在平面$O'x'y'$上的坐标，$k_{x'y'}$代表6个面上等价离子的个数，其取值规则为：

(1) 在角上(如E点)，即$x'=i$且$y'=i$时：$k_{x'y'}=8$；

(2) 在棱与坐标轴的交点(如F点)，$x'=i$且$y'=0$或$x'=0$且$y'=i$时：$k_{x'y'}=6$；

(3) 在棱上的其他点(如H、I点)，即不满足上述条件，且$x'=i$或$y'=i$时：$k_{x'y'}=12$；

(4) 在O'点，即$x'=0$且$y'=0$时：$k_{x'y'}=6$；

(5) 在除O'点外的面上的点(如J点)，即不满足上述条件时：$k_{x'y'}=24$.

$$B_i=\sum_{x'=0.5}^{i-0.5}\sum_{y'=0.5}^{i-0.5}\frac{k'_{x'y'}}{\sqrt{x'^2+y'^2+(i-0.5)^2}}\quad(1\leqslant i\leqslant p),\tag{7}$$

B_i代表距O点距离为$(i-0.5)a$的6个面上的离子对马德隆常数的贡献. 因为这些离子与参考离子异号，故取正号. x'，y'是离子在平面$O'x'y'$上的坐标，$k'_{x'y'}$代表这6个面上等价离子的个数，其取值规则为：

(1) 在角上(如K点)，即$x'=i$且$y'=i$时：$k'_{x'y'}=8$；

(2) 在棱上(如L,M点),即不满足上述条件,且$x'=i$或$y'=i$时:$k'_{x'y'}=12$;

(3) 在面上(如N点),即不满足上述条件时:$k'_{x'y'}=24$.

$$C_i=-\sum_{x'=0}^{i}\sum_{y'=0}^{i}\frac{k''_{x'y'}}{\sqrt{x'^2+y'^2+i^2}}\quad(i=p),\qquad(8)$$

C_i表示在边长为$2pa$的晶胞最外层,即与参考离子相距pa的6个面上的离子对马德隆常数的贡献,应取负号.与A_i的不同在于$k''_{x'y'}$的取值:

(1) 在角上,$k''_{x'y'}=k_{x'y'}/8$;

(2) 在棱上,$k''_{x'y'}=k_{x'y'}/4$;

(3) 在面上,$k''_{x'y'}=k_{x'y'}/2$.

$$D_i=\sum_{x'=0.5}^{i-0.5}\sum_{y'=0.5}^{i-0.5}\frac{k'''_{x'y'}}{\sqrt{x'^2+y'^2+(i-0.5)^2}}\quad(i=p),\qquad(9)$$

D_i表示在边长为$(2p+1)a$的晶胞最外层,即与参考离子相距$(p+0.5)a$的离子层对马德隆常数的贡献,应取正号.与B_i的不同在于$k'''_{x'y'}$的取值:

(1) 在角上,$k'''_{x'y'}=k'_{x'y'}/8$;

(2) 在棱上,$k'''_{x'y'}=k'_{x'y'}/4$;

(3) 在面上,$k'''_{x'y'}=k'_{x'y'}/2$.

表2.1给出了计算结果.给出的μ是由分别对应$2p$和$2p+1$的μ_1和μ_2求得的.实际上,μ_1和μ_2只需对应边长相近的埃夫琴晶胞即可.如取对应$2p$和$2p-1$的埃夫琴晶胞也可得到一样的收敛结果.由以上数据可见,马德隆常数μ随晶胞边长的增大而迅速收敛.

该方法适用于NaCl结构以外离子晶体马德隆常数的计算.

表 2.1 CsCl 晶体结构马德隆常数

$2p$	μ_1	$2p+1$	μ_2	μ
2	3.064806	3	0.139665	1.7522355
4	3.102401	5	0.415594	1.7589975
10	3.119695	11	0.405077	1.7623860
50	3.122891	51	0.402453	1.7626720
100	3.122991	101	0.402358	1.7626745
200	3.123016	201	0.402334	1.7626750
300	3.123021	301	0.402329	1.7626750
400	3.123022	401	0.402327	1.7626745
500	3.123023	501	0.402327	1.7626750
600	3.123023	601	0.402326	1.7626745
700	3.123024	701	0.402326	1.7626750
800	3.123024	801	0.402326	1.7626750

6. 只计及最近邻间的排斥作用时，一离子晶体离子间的互作用势为

$$u(r)=\begin{cases}\lambda e^{-R/\rho}-\dfrac{e^2}{R}, & \text{最近邻},\\[2ex] \pm\dfrac{e^2}{r}, & \text{最近邻以外},\end{cases}$$

式中 λ,ρ 是常数，R 是最近邻距离，求晶体平衡时，原子间总的互作用势.

［**解　答**］

设离子数目为 $2N$，以 $r_{ij}=a_jR$ 表示第 j 个离子到参考离子 i 的距离，忽略表面效应，则总的相互作用能可表示为

$$U=N\left[\sum_j{}'-\left(\pm\frac{e^2}{a_jR}\right)+\sum_{\text{最近邻}}\lambda e^{-R/\rho}\right]$$

$$=N\left[-\frac{\mu e^2}{R}+Z\lambda e^{-R/\rho}\right],$$

其中

$$\mu = \sum_j{}'\left(\pm \frac{1}{a_j}\right)$$

为马德隆常数，+号对应于异号离子，−号对应于同号离子；Z 为任一离子的最近邻数目．设平衡时 $R=R_0$，由平衡条件

$$\left.\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}R}\right|_{R_0} = N\left[\frac{\mu e^2}{R_0^2} - \frac{Z\lambda}{\rho}\mathrm{e}^{-R_0/\rho}\right] = 0$$

得

$$\rho\frac{\mu e^2}{R_0^2} = Z\lambda \mathrm{e}^{-R_0/\rho}.$$

平衡时的总相互作用能为

$$U(R_0) = N\left[-\frac{\mu e^2}{R_0} + Z\lambda\mathrm{e}^{-R_0/\rho}\right] = \frac{N\mu e^2}{R_0}\left(\frac{\rho}{R_0} - 1\right).$$

7. 设离子晶体中，离子间的互作用势为

$$u(r) = \begin{cases} -\dfrac{e^2}{R} + \dfrac{b}{R^m}, & \text{最近邻} \\[2ex] \pm\dfrac{e^2}{r}, & \text{最近邻以外.} \end{cases}$$

(1) 求晶体平衡时，离子间总的相互作用势能 $U(R_0)$，

(2) 证明：$U(R_0) \propto \left(\dfrac{\mu^m}{Z}\right)^{\frac{1}{m-1}}$，

其中 μ 是马德隆常数，Z 是晶体配位数．

[解　答]

(1) 设离子数目为 $2N$，以 $r_{ij}=a_jR$ 表示第 j 个离子到参考离子 i 的距离，忽略表面效应，则总的相互作用能可表示为

$$U = N\left[\sum_j{}' - \left(\pm\frac{e^2}{a_jR}\right) + \sum_{\text{最近邻}}\frac{b}{R^m}\right]$$

$$= N\left[-\frac{\mu e^2}{R} + Z\frac{b}{R^m}\right],$$

其中

$$\mu = \sum_j{}'\left(\pm\frac{1}{a_j}\right)$$

为马德隆常数，+号对应于异号离子，−号对应于同号离子；Z 为任一离子的最近邻数目. 设平衡时 $R=R_0$，由平衡条件，

$$\left.\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\right|_{R_0}=N\left[\frac{\mu e^2}{R_0^2}-\frac{Zmb}{R_0^{m+1}}\right]=0,$$

得

$$\frac{Zmb}{R_0^{m-1}}=\mu e^2,$$

即

$$R_0=\left(\frac{Zmb}{\mu e^2}\right)^{\frac{1}{m-1}}.$$

于是，晶体平衡时离子间总的相互作用势能

$$U_0=N\left[-\frac{Zmb}{R_0^m}+Z\frac{b}{R_0^m}\right]=-\frac{NZb}{R_0^m}(m-1).$$

（2）晶体平衡时离子间总的相互作用势能可进一步化为

$$U_0=-(m-1)Nb\frac{Z^{\frac{m-1}{m-1}}}{\left(\frac{Zmb}{\mu e^2}\right)^{\frac{m}{m-1}}}=-(m-1)Nb\frac{(\mu^m e^{2m})^{\frac{1}{m-1}}}{Z^{\frac{1}{m-1}}(mb)^{\frac{m}{m-1}}}.$$

由上式可知

$$|U_0|\propto\left(\frac{\mu^m}{Z}\right)^{\frac{1}{m-1}}.$$

8. 一维离子链，其上等间距载有正负 $2N$ 个离子，设离子间的泡利排斥势只出现在最近邻离子之间，且为 b/R^n，b，n 是常数，R 是两最近邻离子的间距，并设离子电荷为 q，

（1）试证平衡间距下

$$U(R_0)=-\frac{2Nq^2\ln2}{R_0}\left(1-\frac{1}{n}\right);$$

(2) 令晶体被压缩，使$R_0 \to R_0(1-\delta)$，试证在晶体被压缩单位长度的过程中外力作功的主项为$c\delta/2$，其中

$$c=\frac{(n-1)q^2\ln2}{R_0^2};$$

(3) 求原子链被压缩了$2NR_0\delta_e(\delta_e \ll 1)$时的外力.

[解　答]

(1) 因为离子间是等间距的，且都等于R，所以认定离子与第j个离子的距离r_j总可表示成为

$$r_j=a_jR,$$

a_j是一整数. 于是离子间总的互作用势能

$$U(R)=\frac{2N}{2}\left[\sum_j{}'\mp\frac{q^2}{r_j}+\frac{b}{r_j^n}\right]=-N\left[\frac{q^2}{R}\sum_j{}'\left(\pm\frac{1}{a_j}\right)-\frac{2b}{R^n}\right],$$

其中+、−号分别对应相异离子和相同离子的相互作用. 一维离子晶格的马德隆常数(参见本章习题2)为

$$\sum_j{}'\left(\pm\frac{1}{a_j}\right)=2\ln2.$$

利用平衡条件

$$\left.\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}R}\right|_{R_0}=0$$

得到

$$b=\frac{Nq^2\ln2R_0^{n-1}}{n},$$

$$U(R)=-2Nq^2\ln2\left(\frac{1}{R}-\frac{R_0^{n-1}}{nR^n}\right).$$

在平衡间距下

$$U(R_0)=-\frac{2Nq^2\ln2}{R_0}\left(1-\frac{1}{n}\right).$$

(2) 将互作用势能在平衡间距附近展成级数

$$U(R)=U(R_0)+\left(\frac{dU}{dR}\right)_{R_0}(R-R_0)+\frac{1}{2}\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R_0}(R-R_0)^2+\cdots,$$

由外力作的功等于晶体内能的增量，可得外力作之功的主项为

$$W=U(R)-U(R_0)=\frac{1}{2}\left(\frac{d^2U}{dR^2}\right)_{R_0}(R-R_0)^2,$$

其中利用了平衡条件. 将 $R=R_0(1-\delta)$，代入上式，得到

$$W=\frac{1}{2}\left[\frac{(n-1)q^2\ln 2}{R_0^2}\right](2NR_0\delta)\delta.$$

晶体被压缩单位长度的过程中，外力作的功的主项

$$\frac{W}{2NR_0\delta}=\frac{1}{2}\left[\frac{(n-1)q^2\ln 2}{R_0^2}\right]\delta$$

令

$$c=\frac{(n-1)q^2\ln 2}{R_0^2}\quad \text{(CGS)}$$

得到在晶体被压缩单位长度的过程中，外力作的功的主项为

$$\frac{c\delta}{2}.$$

(3) 设 $\delta=\delta_e$ 时外力为 F_e，由于在弹性范围内，外力与晶格的形变成正比，所以

$$F=\alpha(2NR_0\delta),F_e=\alpha(2NR_0\delta_e),$$

其中 α 为比例系数. 离子链被压缩 $2NR_0\delta_e$ 过程中外力作的功

$$W_e=\int_0^{2NR_0\delta_e}F\mathrm{d}x=\int_0^{\delta_e}[\alpha(2NR_0\delta)]2NR_0\mathrm{d}\delta$$

$$=\alpha(2NR_0)^2\frac{1}{2}\delta_e^2=\frac{1}{2}2NR_0\delta_eF_e.$$

由于

$$W_e=\frac{c\delta_e}{2}(2NR_0\delta_e),$$

所以离子链被压缩了 $2NR_0\delta_e$ 时的外力为

$$F_e = c\delta_e = \frac{q^2 \ln 2(n-1)\delta_e}{R_0^2}.$$

9. 设泡利排斥项的形式不变，讨论电荷加倍对 NaCl 晶格常数、体积弹性模量以及结合能的影响.

［解　答］

NaCl 离子间的互作用势为

$$u(r_{ij}) = \mp \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} + \frac{b}{r_{ij}^n}.$$

如果晶体共含有N 个原子，令$r_{ij}=a_j R$，R 是最近邻离子间的距离，则总的互作用势能

$$U = \frac{N}{2}\sum_j{}' u(r_{ij}) = -\frac{N}{2}\left(\frac{\mu q^2}{4\pi\varepsilon_0 R} - \frac{B}{R^n}\right),$$

式中

$$\mu = \sum_j{}' \pm \frac{1}{a_j},\ B = \sum_j{}' \frac{b}{a_j^n}.$$

若平衡时$R=R_0$，由平衡条件

$$\left.\frac{\mathrm{d}U(R)}{\mathrm{d}R}\right|_{R_0} = \frac{N}{2}\left(\frac{\mu q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0^2} - \frac{nB}{R_0^{n+1}}\right) = 0,$$

得

$$R_0 = \left(\frac{4\pi\varepsilon_0 nB}{\mu q^2}\right)^{\frac{1}{n-1}}.$$

利用体积弹性模量公式

$$K = \frac{R_0^2}{9V_0}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0}$$

得

$$K = \frac{\mu q^2}{72\pi\varepsilon_0 R_0^4}(n-1).$$

平衡时的结合能为

$$|U_0|=\frac{N\mu q^2}{8\pi\varepsilon_0 R_0}\left(1-\frac{1}{n}\right).$$

由于晶格常数a与R_0成线形关系，于是，当电荷加倍时，晶格常数、体积弹性模以及结合能与原来值的比值为

$$\frac{a(2q)}{a(q)}=4^{\frac{1}{1-n}},$$

$$\frac{K(2q)}{K(q)}=4^{\frac{n+3}{n-1}},$$

$$\frac{U_0(2q)}{U_0(q)}=4^{\frac{n}{n-1}}.$$

10. 两原子间互作用势为

$$u(r)=-\frac{\alpha}{r^2}+\frac{\beta}{r^8},$$

当两原子构成一稳定分子时，核间距为3Å，解离能为4eV，求α和β.

[**解　答**]

当两原子构成一稳定分子即平衡时，其相互作用势能取极小值，于是有

$$\left.\frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r}\right|_{r=r_0}=\frac{2\alpha}{r_0^3}-\frac{8\beta}{r_0^9}=0.$$

由此得平衡时两原子间的距离为

$$r_0=\left(\frac{4\beta}{\alpha}\right)^{\frac{1}{6}}, \tag{1}$$

而平衡时的势能为

$$u(r_0)=-\frac{\alpha}{r_0^2}+\frac{\beta}{r_0^8}=-\frac{3\alpha}{4r_0^2}. \tag{2}$$

根据定义，解离能为物体全部离解成单个原子时所需要的能量，其值等于$|u(r_0)|$. 已知解离能为4eV，因此得

$$\frac{3\alpha}{4r_0^2}=4\mathrm{eV}. \tag{3}$$

再将 $r_0=3\mathrm{\mathring{A}}$，$1\mathrm{eV}=1.602\times10^{-12}\mathrm{erg}$ 代入(1)，(3) 两式，得

$$\alpha=7.69\times10^{-27}\mathrm{erg}\cdot\mathrm{cm}^2,$$

$$\beta=1.40\times10^{-72}\mathrm{erg}\cdot\mathrm{cm}^8.$$

11. NaCl 晶体的体积弹性模量为 2.4×10^{10} 帕，在 2 万个大气压作用下，原子相互作用势能增加多少？晶格常数将缩小百分之几？(1 帕 $=10^{-5}$ 个大气压).

[解　答]

假定在外力作用下，晶体的形变为弹性形变，此时可将 K 视为常量，由《固体物理教程》(2.6)式

$$K=-V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T,$$

得

$$P-P_0=-\int_{V_0}^{V}\frac{K}{V}\mathrm{d}V=-K\ln\frac{V}{V_0}.$$

式中 $P_0=1$ 个大气压，$P=2\times10^4$ 个大气压，V_0 为晶体在压强为 P_0 时的体积.

由此得

$$V=V_0\mathrm{e}^{\frac{P_0-P}{K}},$$

及

$$\Delta V=V-V_0=V_0\left(\mathrm{e}^{\frac{P_0-P}{K}}-1\right).$$

在弹性形变情况下，体积的相对变化率

$$\frac{\Delta V}{V_0}\ll1.$$

因此，由《固体物理教程》(2.10)式

$$P=-K\frac{\Delta V}{V_0},$$

可知体积弹性模量K甚大于压强P. 于是有

$$\Delta V\approx\frac{V_0(P_0-P)}{K}.$$

再根据

$$P\Delta V=-\Delta U,$$

得相互作用势能增加量为

$$\Delta U=-P\Delta V$$
$$=-\frac{PV_0(P_0-P)}{K}.$$

单位体积势能增加量为

$$\Delta u=-\frac{P(P-P_0)}{K}.$$
$$=\frac{2\times10^9(2\times10^9-10^5)}{2.4\times10^{10}}\mathrm{J/m^3}$$
$$=1.67\times10^8\mathrm{J/m^3}.$$

设晶格常数为a,则有$V=\lambda a^3$,λ是一常数.于是

$$\frac{\Delta V}{V_0}=3\frac{\Delta a}{a_0}.$$

得晶格常数缩小的百分比为

$$\left|\frac{\Delta a}{a_0}\right|=\frac{1}{3}\left|\frac{\Delta V}{V_0}\right|=\frac{1}{3}\frac{P-P_0}{K}$$
$$=\frac{2\times10^9-10^5}{3\times2.4\times10^{10}}$$
$$=2.8\%.$$

12. 雷纳德—琼斯势为

$$u(r)=4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right],$$

证明：$r=1.12\sigma$ 时，势能最小，且 $u(r)=-\varepsilon$；当 $r=\sigma$ 时，$u(r)=0$；说明 ε 和 σ 的物理意义.

[解　答]

当 $r=r_0$ 时，$u(r)$ 取最小值 $u(r_0)$，由极值条件

$$\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}r}\right)_{r=r_0}=0$$

得

$$4\varepsilon\left(-12\frac{\sigma^{12}}{r_0^{13}}+6\frac{\sigma^6}{r_0^7}\right)=0.$$

于是有

$$r_0=2^{1/6}\sigma\approx1.12\sigma.$$

再代入 u 的表示式得

$$u(r_0)=4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r_0}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{r_0}\right)^{6}\right]$$

$$=4\varepsilon\left(\frac{1}{4}-\frac{1}{2}\right)=-\varepsilon.$$

当 $r=\sigma$ 时，则有

$$u(\sigma)=4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{\sigma}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma}{\sigma}\right)^{6}\right]=0.$$

由于 $|u(r_0)|$ 是两分子间的结合能，所以 ε 即是两分子处于平衡时的结合能. σ 具有长度的量纲，它的物理意义是，σ 是互作用势能为 0 时两分子间的间距.

13. 如果离子晶体中离子总的相互作用势能为

$$U(r)=-N\left[\frac{\mu q^2}{4\pi\varepsilon_0 r}-Z\lambda\mathrm{e}^{-r/\rho}\right],$$

求晶体的压缩系数，其中 λ，ρ 为常数，Z 为配位数.

[解　答]

压缩系数 k 等于体积弹性模量 K 的倒数，即

$$k=\frac{1}{K}.$$

又
$$K=\frac{R_0^2}{9V_0}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2}\right)_{R_0}=-\frac{NR_0^2}{9V_0}\left[\frac{\mu q^2}{2\pi\varepsilon_0 R_0^3}-\frac{Z\lambda}{\rho^2}e^{-R_0/\rho}\right].$$

式中R_0为平衡时相邻原子间的距离，由平衡条件

$$\left(\frac{\partial U}{\partial R}\right)_{R_0}=0,$$

得

$$N\left[\frac{\mu q^2}{4\pi\varepsilon_0 R_0^2}-\frac{Z\lambda}{\rho}e^{-R_0/\rho}\right]=0,$$

即

$$e^{-R_0/\rho}=\frac{\mu\rho q^2}{4\pi\varepsilon_0 Z\lambda R_0^2}.$$

由以上诸式得

$$k=-\frac{9V_0}{NR_0^2\left[\frac{\mu q^2}{2\pi\varepsilon_0 R_0^3}-\frac{Z\lambda}{\rho^2}e^{-R_0/\rho}\right]}=\frac{18\mu\varepsilon_0 V_0}{N\mu q^2\left(\frac{1}{2\rho}-\frac{1}{R_0}\right)}.$$

14. 取一$\Delta x\Delta y\Delta z$立方体积元，以相对两面中点连线为转轴，列出转动方程，证明应力矩阵是一个对称矩阵.

[解　答]

如图2.12所示，在弹性体内取一立方体积元，体积元边长分别为$\Delta x,\Delta y,\Delta z$，$C$点的坐标是$x,y,z$. 对于以前后两面中心$AB$为转轴的转动，上下表面上的应力$T_{yz}$形成了力偶，左右两表面上的应力$T_{zy}$也形成了力偶. 体积元绕$AB$轴转动的转动方程为

$$\left(T_{yz}+\frac{\partial T_{yz}}{\partial y}\Delta y\right)\Delta x\Delta y\,\frac{\Delta z}{2}+T_{yz}\Delta x\Delta y\,\frac{\Delta z}{2}$$

$$-\left(T_{zy}+\frac{\partial T_{zy}}{\partial y}\Delta y\right)\Delta x\Delta z\,\frac{\Delta y}{2}-T_{zy}\Delta x\Delta z\,\frac{\Delta y}{2}$$

$$=I_{AB}\frac{\partial^2\theta_{AB}}{\partial t^2},$$

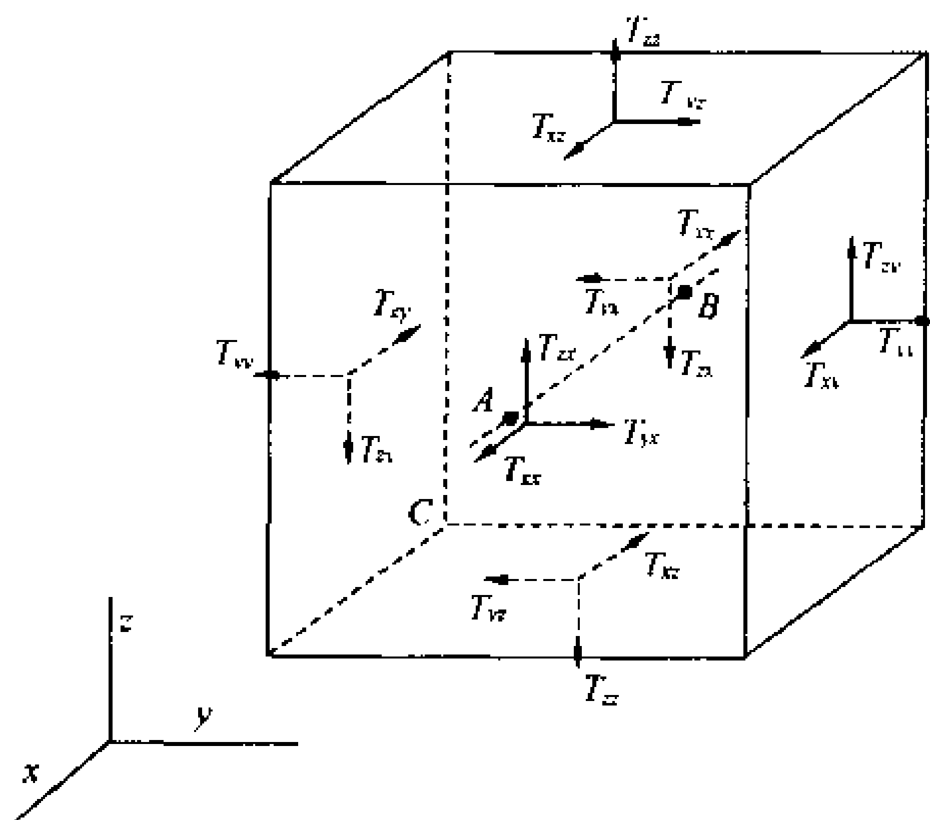


图 2.12　立方体积元六个面上的应力

其中θ_{AB}是体积元绕AB轴转动的转动角，I_{AB}是体积元绕AB轴转动的转动惯量，其值为

$$I_{AB}=\rho\Delta x\Delta y\Delta z\left(\frac{(\Delta y)^2}{12}+\frac{(\Delta z)^2}{12}\right).$$

由上式可知，当$\Delta x,\Delta y,\Delta z$趋于0时，转动惯量$I_{AB}$更快地趋于0. 于是转动方程化为

$$\left(T_{yz}+\frac{\partial T_{yz}}{\partial y}\Delta y\right)+T_{yz}-\left(T_{zy}+\frac{\partial T_{zy}}{\partial y}\Delta y\right)+T_{zy}=0.$$

因为应力的梯度不能突变，所以当Δy趋于0时，由上式可得

$$T_{yz}=T_{zy}.$$

同理可得

$$T_{xz}=T_{zx},\ T_{xy}=T_{yx}.$$

由此可知，应力矩阵

$$\begin{bmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{yx} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{zx} & T_{zy} & T_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{xx} & T_{xy} & T_{xz} \\ T_{xy} & T_{yy} & T_{yz} \\ T_{xz} & T_{yz} & T_{zz} \end{bmatrix}$$

是一个对称矩阵.

15. 六角晶体有5个独立的弹性劲度常数 $c_{11}=c_{22}$，$c_{23}=c_{13}$，$c_{55}=c_{44}$，$c_{66}=\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$，$c_{33}$，其他常数为零. 取 a 轴与 x 轴重合，取 c 轴为 z 轴，弹性波在 xy 平面内(任意方向)传播，试求

(1) 三个波速；

(2) 对应三种模式的质点位移方向.

[解 答]

按照已知条件，六角晶体的弹性劲度常数矩阵为

$$\begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{bmatrix}, \quad c_{66}=\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12}).$$

弹性波的传播方向单位矢量

$$\boldsymbol{l}=l_x\boldsymbol{i}+l_y\boldsymbol{j},$$

且有

$$l_x^2+l_y^2=1.$$

由《固体物理教程》(2.70)式可求得克利斯托夫(Christoffel)方程

$$\begin{bmatrix} c_{11}l_x^2+c_{66}l_y^2-c & (c_{12}+c_{66})l_xl_y & 0 \\ (c_{12}+c_{66})l_xl_y & c_{66}l_x^2+c_{11}l_y^2-c & 0 \\ 0 & 0 & c_{44}-c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_x \\ V_y \\ V_z \end{bmatrix}=0.$$

由质点速度V_x,V_y,V_z的系数行列式的值

$$\begin{vmatrix} c_{11}l_x^2+c_{66}l_y^2-c & (c_{12}+c_{66})l_xl_y & 0 \\ (c_{12}+c_{66})l_xl_y & c_{66}l_x^2+c_{11}l_y^2-c & 0 \\ 0 & 0 & c_{44}-c \end{vmatrix}=0$$

得到

$$c^2-(c_{11}+c_{66})c+c_{11}c_{66}=0,$$

$$c_{44}-c=0.$$

由以上两式得到三个有效弹性常数

$$c_1=c_{11},c_2=c_{66},c_3=c_{44}.$$

将C_1代入克利斯托夫方程，得

$$(c_{66}-c_{11})l_yV_x+(c_{12}+c_{66})l_xV_y=0,$$

$$(c_{12}+c_{66})l_yV_x+(c_{66}-c_{11})l_xV_y=0,$$

$$V_z=0.$$

将$c_{66}=\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$代入前两式，得到

$$\frac{V_x}{V_y}=\frac{l_x}{l_y}.$$

如图2.13所示，设传播方向与x轴夹角为θ，则有$\cos\theta=l_x$，$\sin\theta=l_y$. 于是得到

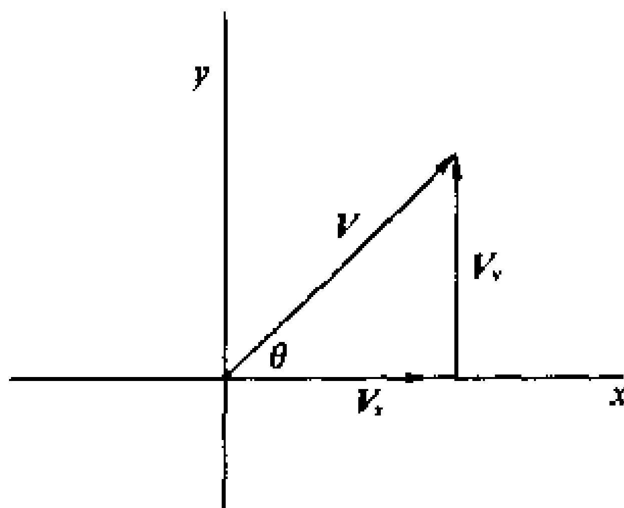


图2.13　波的传播方向与质点运动方向平行

$$\frac{V_x}{V_y}=\frac{l_x}{l_y}=\cot\theta,$$

即传播方向就是质点运动的方向. 也就是说,对应 c_1 是一纵波.

将 c_2 代入克利斯托夫方程,得

$$(c_{11}-c_{66})l_xV_x+(c_{12}+c_{66})l_yV_y=0,$$
$$(c_{12}+c_{66})l_xV_x+(c_{11}-c_{66})l_yV_y=0,$$
$$V_z=0.$$

将 $c_{66}=\frac{1}{2}(c_{11}-c_{12})$ 代入前两式,得到

$$\frac{V_x}{V_y}=-\frac{l_y}{l_x}.$$

上式对应的几何图像如图 2.14 所示. 由图 2.14 可知,传播方向与质点运动的方向垂直. 也就是说,对应 c_2 是一横波.

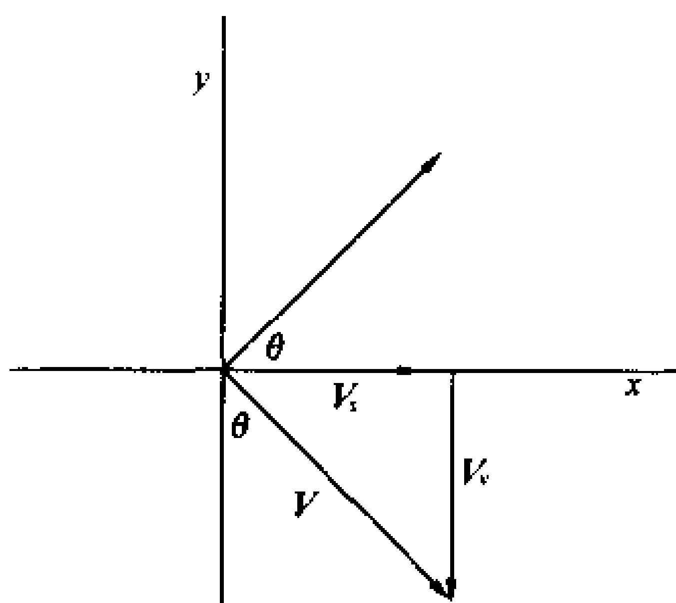


图 2.14 波传播方向与质点运动方向垂直

将 c_3 代入克利斯托夫方程,得

$$(c_{11}l_x^2-c_{66}l_y^2-c_{44})V_x+(c_{12}+c_{66})l_xl_yV_y=0,$$
$$(c_{12}+c_{66})l_xl_yV_x+(c_{11}l_y^2+c_{66}l_x^2-c_{44})V_y=0,$$
$$(c_{44}-c_{44})V_z=0.$$

前两式V_x和V_y的系数行列式的值等于

$$c_{11}c_{66}-c_{44}c_{66}-c_{11}c_{44}+c_{44}^2=(c_{11}-c_{44})(c_{66}-c_{44}).$$

因为$c_{11}\neq c_{44}$，$c_{44}\neq c_{66}$，所以V_x和V_y的系数行列式的值不为0. 即前两式中V_x和V_y的解必须都为0. 因此，对应c_3，质点速度只有$V_z\neq 0$. 显然，这也是一个横波，质点运动的方向与传播方向垂直.

第三章 晶格振动与晶体热学性质

思 考 题

1. 相距为不是晶格常数倍数的两个同种原子，其最大振幅是否相同？

[**解 答**]

以同种原子构成的一维双原子分子链为例，相距为不是晶格常数倍数的两个同种原子，设一个原子的振幅 A，另一个原子振幅 B，由《固体物理教程》的(3.16)可得两原子振幅之比

$$\frac{B}{A}=\frac{\beta_1+\beta_2-m\omega^2}{\beta_1+\beta_2 e^{-iqa}}, \tag{1}$$

其中 m 为原子的质量. 由《固体物理教程》的(3.20)和(3.21)两式可得声学波和光学波的频率分别为

$$\omega_A^2=\frac{(\beta_1+\beta_2)}{m}\left\{1-\left[1-\frac{4\beta_1\beta_2}{(\beta_1+\beta_2)^2}\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)\right]^{1/2}\right\}, \tag{2}$$

$$\omega_O^2=\frac{(\beta_1+\beta_2)}{m}\left\{1+\left[1-\frac{4\beta_1\beta_2}{(\beta_1+\beta_2)^2}\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)\right]^{1/2}\right\}. \tag{3}$$

将(2),(3)两式分别代入(1)式，得声学波和光学波的振幅之比分别为

$$\frac{B}{A}=\frac{(\beta_1+\beta_2)\left[1-\frac{4\beta_1\beta_2}{(\beta_1+\beta_2)^2}\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)\right]^{1/2}}{\beta_1+\beta_2 e^{-iqa}}, \tag{4}$$

$$\frac{B}{A}=\frac{-(\beta_1+\beta_2)\left[1-\frac{4\beta_1\beta_2}{(\beta_1+\beta_2)^2}\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)\right]^{1/2}}{\beta_1+\beta_2 e^{-iqa}}. \tag{5}$$

由于

$$\begin{aligned}|\beta_1+\beta_2 e^{-iqa}| &= \sqrt{(\beta_1+\beta_2\cos qa)^2+(\beta_2\sin qa)^2}\\ &= \sqrt{(\beta_1+\beta_2)^2-2\beta_1\beta_2(1-\cos qa)}\\ &= (\beta_1+\beta_2)\left[1-\frac{4\beta_1\beta_2}{(\beta_1+\beta_2)^2}\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)\right]^{1/2},\end{aligned}$$

则由(4),(5)两式可得,$\left|\frac{B}{A}\right|=1$. 即对于同种原子构成的一维双原子分子链,相距为不是晶格常数倍数的两个原子,不论是声学波还是光学波,其最大振幅是相同的.

2. 引入玻恩—卡门条件的理由是什么?

[解　答]

(1) 方便于求解原子运动方程.

由《固体物理教程》的(3.4)式可知,除了原子链两端的两个原子外,其他任一个原子的运动都与相邻的两个原子的运动相关. 即除了原子链两端的两个原子外,其他原子的运动方程构成了个联立方程组. 但原子链两端的两个原子只有一个相邻原子,其运动方程仅与一个相邻原子的运动相关,运动方程与其他原子的运动方程迥然不同. 与其他原子的运动方程不同的这两个方程,给整个联立方程组的求解带来了很大的困难.

(2) 与实验结果吻合得较好.

对于原子的自由运动,边界上的原子与其他原子一样,无时无刻不在运动. 对于有 N 个原子构成的的原子链,硬性假定 $u_1=0$, $u_N=0$ 的边界条件是不符合事实的. 其实不论什么边界条件都与事实不符. 但为了求解近似解,必须选取一个边界条件. 晶格振

动谱的实验测定是对晶格振动理论的最有力验证(参见《固体物理教程》§3.2与§3.4). 玻恩-卡门条件是晶格振动理论的前提条件. 实验测得的振动谱与理论相符的事实说明,玻恩-卡门周期性边界条件是目前较好的一个边界条件.

3. 什么叫简正振动模式?简正振动数目、格波数目或格波振动模式数目是否是一回事?

[**解　答**]

为了使问题既简化又能抓住主要矛盾,在分析讨论晶格振动时,将原子间互作用力的泰勒级数中的非线性项忽略掉的近似称为简谐近似. 在简谐近似下,由N个原子构成的晶体的晶格振动,可等效成$3N$个独立的谐振子的振动. 每个谐振子的振动模式称为简正振动模式,它对应着所有的原子都以该模式的频率做振动,它是晶格振动模式中最简单最基本的振动方式. 原子的振动,或者说格波振动通常是这$3N$个简正振动模式的线形迭加.

简正振动数目、格波数目或格波振动模式数目是一回事,这个数目等于晶体中所有原子的自由度数之和,即等于$3N$.

4. 长光学支格波与长声学支格波本质上有何差别?

[**解　答**]

长光学支格波的特征是每个原胞内的不同原子做相对振动,振动频率较高,它包含了晶格振动频率最高的振动模式. 长声学支格波的特征是原胞内的不同原子没有相对位移,原胞做整体运动,振动频率较低,它包含了晶格振动频率最低的振动模式,波速是一常数. 任何晶体都存在声学支格波,但简单晶格(非复式格子)晶体不存在光学支格波.

5. 晶体中声子数目是否守恒?

［解　答］

频率为ω_i的格波的（平均）声子数为

$$n(\omega_i)=\frac{1}{e^{\hbar\omega_i/K_BT}-1},$$

即每一个格波的声子数都与温度有关，因此，晶体中声子数目不守恒，它随温度的改变而改变.

按照德拜模型，晶体中的声子数目N'为

$$N'=\int_0^{\omega_D}n(\omega)D(\omega)\mathrm{d}\omega=\int_0^{\omega_D}\left(\frac{1}{e^{\hbar\omega_i/K_BT}-1}\right)\left(\frac{3V_c\omega^2}{2\pi^2v_p^3}\right)\mathrm{d}\omega.$$

作变量代换

$$x=\frac{\hbar\omega}{k_BT},$$

则
$$N'=\frac{3V_ck_B^3T^3}{2\pi^2\hbar^3v_p^3}\int_0^{\Theta_D/T}\frac{x^2\mathrm{d}x}{e^x-1}.$$

其中Θ_D是德拜温度．高温时，$e^x\approx1+x$，所以

$$N'=\frac{3V_ck_B^3\Theta_D^2}{4\pi^2\hbar^3v_p^3}T,$$

即高温时，晶体中的声子数目与温度成正比.

甚低温时，$(\Theta_D/T)\rightarrow\infty$，于是

$$N'=\frac{3V_ck_B^3T^3}{2\pi^2\hbar^3v_p^3}\int_0^{\infty}\frac{x^2\mathrm{d}x}{e^x-1}=\frac{3V_ck_B^3T^3}{2\pi^2\hbar^3v_p^3}\left(\sum_{n=1}^{\infty}\int_0^{\infty}x^2e^{-nx}\mathrm{d}x\right)$$

$$=\frac{3V_ck_B^3}{2\pi^2\hbar^3v_p^3}\left(\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2}{n^3}\right)T^3,$$

即甚低温时，晶体中的声子数目与T^3成正比.

6. 温度一定，一个光学波的声子数目多呢，还是声学波的声子数目多？

［解　答］

频率为ω的格波的（平均）声子数为

$$n(\omega)=\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}.$$

因为光学波的频率 ω_O 比声学波的频率 ω_A 高，$(e^{\hbar\omega_O/k_BT}-1)$ 大于 $(e^{\hbar\omega_A/k_BT}-1)$，所以在温度一定情况下，一个光学波的声子数目少于一个声学波的声子数目.

7. 对同一个振动模式，温度高时的声子数目多呢，还是温度低时的声子数目多？

[解 答]

设温度 $T_H>T_L$，由于 $(e^{\hbar\omega/k_BT_H}-1)$ 小于 $(e^{\hbar\omega/k_BT_L}-1)$，所以对同一个振动模式，温度高时的声子数目多于温度低时的声子数目.

8. 高温时，频率为 ω 的格波的声子数目与温度有何关系？

[解 答]

温度很高时，$e^{\hbar\omega/k_BT}\approx 1+\hbar\omega/k_BT$，频率为 ω 的格波的（平均）声子数为

$$n(\omega)=\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}\approx\frac{k_BT}{\hbar\omega}.$$

可见高温时，格波的声子数目与温度近似成正比.

9. 从《固体物理教程》图 3.6 所示实验曲线，你能否判断哪一支格波的模式密度大？是光学纵波呢，还是声学纵波？

[解 答]

从《固体物理教程》图 3.6 所示实验曲线可以看出，在波矢空间内，光学纵波振动谱线平缓，声学纵波振动谱线较陡. 单位频率区间内光学纵波对应的波矢空间大，声学纵波对应的波矢空间小. 格波数目与波矢空间成正比，所以单位频率区间内光学纵波的格波数目大. 而模式密度是单位频率区间内的格波数目，因此光学

纵波的模式密度大于声学纵波的模式密度.

10. 喇曼散射方法中,光子会不会产生倒逆散射?

[解　答]

晶格振动谱的测定中,光波的波长与格波的波长越接近,光波与声波的相互作用才越显著. 喇曼散射中所用的红外光,对晶格振动谱来说,该波长属于长波长范围. 因此,喇曼散射是光子与长光学波声子的相互作用. 长光学波声子的波矢很小,相应的动量 $\hbar q$ 不大. 而能产生倒逆散射的条件是光的入射波矢 k 与散射波矢 k' 要大,散射角 θ 也要大. k 与 k' 大要求波长小,散射角 θ 大要求 $\hbar q$ 大(参见图 3.1), 但对喇曼散射来说,这两点都不满足. 即喇曼散射中,光子不会产生倒逆散射.

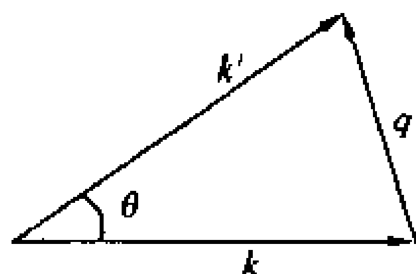


图 3.1　喇曼散射

11. 长声学格波能否导致离子晶体的宏观极化?

[解　答]

长光学波所以能导致离子晶体的宏观极化,其根源是长光学格波使得原胞内不同的原子(正负离子)产生了相对位移. 长声学格波的特点是,原胞内所有的原子没有相对位移. 因此,长声学格波不能导致离子晶体的宏观极化.

12. 金刚石中的长光学纵波频率与同波矢的长光学横波频率是否相等? 对 KCl 晶体,结论又是什么?

[解 答]

长光学纵波引起离子晶体中正负离子的相对位移，离子的相对位移产生出宏观极化电场，电场的方向是阻滞离子的位移，使得有效恢复力系数变大，对应的格波的频率变高. 长光学格横波不引起离子的位移，不产生极化电场，格波的频率不变. 金刚石不是离子晶体，其长光学纵波频率与同波矢的长光学格横波频率相等. 而KCl晶体是离子晶体，它的长光学纵波频率与同波矢的长光学格横波频率不相等，长光学纵波频率大于同波矢的长光学横波频率.

13. 何谓极化声子？何谓电磁声子？

[解 答]

长光学纵波引起离子晶体中正负离子的相对位移，离子的相对位移产生出宏观极化电场，称长光学纵波声子为极化声子.

由《固体物理教程》的(3.103)式可知，长光学横波与电磁场相耦合，使得它具有电磁性质，人们称长光学横波声子为电磁声子.

14. 你认为简单晶格存在强烈的红外吸收吗？

[解 答]

实验已经证实，离子晶体能强烈吸收远红外光波. 这种现象产生的根源是离子晶体中的长光学横波能与远红外电磁场发生强烈耦合. 简单晶格中不存在光学波，所以简单晶格不会吸收远红外光波.

15. 对于光学横波，$\omega_T \to 0$ 对应什么物理图像？

[解 答]

格波的频率 ω 与 $\sqrt{\beta}$ 成正比. $\omega_T \to 0$ 说明该光学横波对应的恢复力系数 $\beta \to 0$. $\beta = 0$ 时，恢复力消失，发生了位移的离子再也回

不到原来的平衡位置,而到达另一平衡位置,即离子晶体结构发生了改变(称为相变). 在这一新的结构中,正负离子存在固定的位移偶极矩,即产生了自发极化,产生了一个稳定的极化电场.

16. 爱因斯坦模型在低温下与实验存在偏差的根源是什么?

[解　答]

按照爱因斯坦温度的定义,爱因斯坦模型的格波的频率大约为10^{13}Hz,属于光学支频率. 但光学格波在低温时对热容的贡献非常小,低温下对热容贡献大的主要是长声学格波. 也就是说爱因斯坦没考虑声学波对热容的贡献是爱因斯坦模型在低温下与实验存在偏差的根源.

17. 在甚低温下,不考虑光学波对热容的贡献合理吗?

[解　答]

参考《固体物理教程》(3.119)式,可得到光学波对热容贡献的表达式

$$C_{VO}=\int_{\omega_{O\min}}^{\omega_{O\max}}k_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2\frac{e^{\hbar\omega/k_BT}D_O(\omega)\mathrm{d}\omega}{(e^{\hbar\omega/k_BT}-1)^2}.$$

在甚低温下,对于光学波,$e^{\hbar\omega/k_BT}\gg1$,上式简化为

$$C_{VO}=\int_{\omega_{O\min}}^{\omega_{O\max}}k_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 e^{-\hbar\omega/k_BT}D_O(\omega)\mathrm{d}\omega.$$

以上两式中$D_O(\omega)$是光学波的模式密度,在简谐近似下,它与温度无关. 在甚低温下,$(e^{-\hbar\omega/k_BT}/T)\to0$, 即光学波对热容的贡献可以忽略. 也就是说,在甚低温下,不考虑光学波对热容的贡献是合理的.

从声子能量来说,光学波声子的能量$\hbar\omega_O$很大(大于短声学波声子的能量),它对应振幅很大的格波的振动,这种振动只有温度很高时才能得到激发. 因此,在甚低温下,晶体中不存在光学波.

18. 在甚低温下,德拜模型为什么与实验相符?

[解　答]

在甚低温下,不仅光学波得不到激发,而且声子能量较大的短声学格波也未被激发,得到激发的只是声子能量较小的长声学格波. 长声学格波即弹性波. 德拜模型只考虑弹性波对热容的贡献. 因此,在甚低温下,德拜模型与事实相符,自然与实验相符.

19. 在绝对零度时还有格波存在吗?若存在,格波间还有能量交换吗?

[解　答]

频率为 ω_i 的格波的振动能为

$$\varepsilon_i=\left(n_i+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_i,$$

其中 $n_i\hbar\omega_i$ 是由 n_i 个声子携带的热振动能,($\hbar\omega_i/2$)是零点振动能,声子数

$$n_i=\frac{1}{e^{\hbar\omega_i/k_BT}-1}.$$

绝对零度时,$n_i=0$. 频率为 ω_i 的格波的振动能只剩下零点振动能.

格波间交换能量是靠声子的碰撞实现的. 绝对零度时,声子消失,格波间不再交换能量.

20. 温度很低时,声子的自由程很大,当 $T\to0$ 时,$\bar{\lambda}\to\infty$,问 $T\to0$时,对于无限长的晶体,是否成为热超导材料?

[解　答]

对于电绝缘体,热传导的载流子是声子. 当 $T\to0$ 时,声子数 $n\to0$. 因此,$T\to0$ 时,不论晶体是长还是短,都自动成为热绝缘材

料.

21. 石英晶体的热膨胀系数很小,问它的格林爱森常数有何特点?

[解　答]

由《固体物理教程》(3.158)式可知,热膨胀系数 α_V 与格林爱森常数 γ 成正比. 石英晶体的热膨胀系数很小,它的格林爱森常数也很小. 格林爱森常数 γ 大小可作为晶格非简谐效应大小的尺度. 石英晶体的格林爱森常数很小,说明它的非简谐效应很小.

习　　题

1. 原子质量为m,间距为a,恢复力常数为β的一维简单晶格,频率为ω的格波 $u_n = A\cos(\omega t - qna)$,求

(1) 该波的总能量,

(2) 每个原子的时间平均总能量.

[解　答]

(1) 格波的总能量为各原子能量的总和,其中第 n 个原子的动能为

$$\frac{1}{2}m\left(\frac{\partial u_n}{\partial t}\right)^2,$$

而该原子与第 $n+1$ 个原子之间的势能为

$$\frac{1}{2}\beta(u_n - u_{n+1})^2.$$

若只考虑最近邻相互作用,则格波的总能量为

$$E = \sum_n \frac{1}{2}m\left(\frac{\partial u_n}{\partial t}\right)^2 + \sum_n \frac{1}{2}\beta(u_n - u_{n+1})^2.$$

将

$$u_n = A\cos(\omega t - qna)$$

代入上式，得

$$E = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 \sum_n \sin^2(\omega t - qna)$$

$$+ \frac{1}{2}\beta A^2 \sum_n 4\sin^2\left[\omega t - \frac{1}{2}(2n+1)qa\right]\cdot \sin^2\frac{qa}{2}.$$

设T为原子振动的周期，利用

$$\frac{1}{T}\int_0^T \sin^2(\omega t - \varphi)\mathrm{d}t = \frac{1}{2}$$

可得

$$\overline{E} = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2 \sum_n \frac{1}{T}\int_0^T \sin^2(\omega t - qna)\mathrm{d}t$$

$$+ \frac{1}{2}\beta A^2 \sum_n 4\frac{1}{T}\int_0^T \sin^2\left[\omega t - \frac{1}{2}(2n+1)qa\right]\cdot \sin^2\frac{qa}{2}\mathrm{d}t$$

$$= \frac{1}{4}m\omega^2 A^2 N + \beta A^2 N\sin^2\frac{qa}{2}.$$

式中N为原子总数.

(2) 每个原子的时间平均总能量则为

$$\frac{\overline{E}}{N} = \frac{1}{4}m\omega^2 A^2 + \beta A^2\sin^2\frac{qa}{2}.$$

再利用色散关系

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m}(1-\cos qa) = \frac{4\beta}{m}\sin^2\frac{qa}{2},$$

便得到每个原子的时间平均能量

$$\frac{\overline{E}}{N} = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2.$$

2. 一维复式格子，原子质量都为m，原子统一编号，任一原子与两最近邻的间距不同，力常数不同，分别为β_1和β_2，晶格常数为a，求原子的运动方程及色散关系.

［解　答］

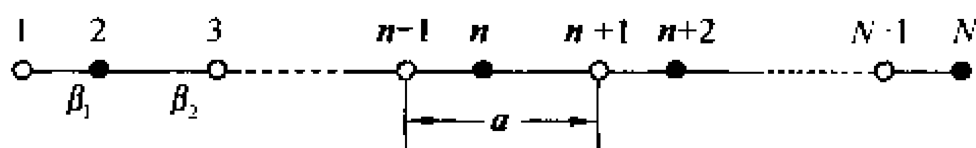


图3.2 一维双原子分子链

此题实际是一双原子分子链．设相邻分子间两原子的力常数为β_2，间距为b；一个分子内两原子力常数为β_1；晶格常数为a；第$n-1$，n，$n+1$，$n+2$个原子的位移分别为u_{n-1}，u_n，u_{n+1}，u_{n+2}．第$n-1$与第$n+1$个原子属于同一原子，第n与第$n+2$个原子属于同一原子，于是第n和第$n+1$原子受的力分别为

$$f_n=\beta_2(u_{n+1}-u_n)-\beta_1(u_n-u_{n-1}),$$

$$f_{n+1}=\beta_1(u_{n+2}-u_{n+1})-\beta_2(u_{n+1}-u_n).$$

其运动方程分别为

$$m\frac{\mathrm{d}^2u_n}{\mathrm{d}t^2}=\beta_2(u_{n+1}-u_n)-\beta_1(u_n-u_{n-1}),$$

$$m\frac{\mathrm{d}^2u_{n+1}}{\mathrm{d}t^2}=\beta_1(u_{n+2}-u_{n+1})-\beta_2(u_{n+1}-u_n).$$

设格波的解分别为

$$u_n=A\mathrm{e}^{i\left[q\left(\frac{n}{2}\right)a-\omega t\right]}=A\mathrm{e}^{i\left(\frac{1}{2}qna-\omega t\right)},$$

$$u_{n+1}=B'\mathrm{e}^{i\left[q\left(\frac{n}{2}\right)a+qb-\omega t\right]}=B\mathrm{e}^{i\left(\frac{1}{2}qna-\omega t\right)}.$$

代入运动方程，得

$$-m\omega^2A=\beta_2(B-A)-\beta_1(A-B\mathrm{e}^{-iqa}),$$

$$-m\omega^2B=\beta_1(A\mathrm{e}^{iqa}-B)-\beta_2(B-A).$$

整理得

$$(\beta_1+\beta_2-m\omega^2)A-(\beta_2+\beta_1\mathrm{e}^{-iqa})B=0,$$

$$-(\beta_2+\beta_1\mathrm{e}^{iqa})A+(\beta_1+\beta_2-m\omega^2)B=0.$$

由于A和B不可能同时为零，因此其系数行列式必定为零，即

$$\begin{vmatrix} (\beta_1+\beta_2-m\omega^2) & -(\beta_2+\beta_1 e^{-iqa}) \\ -(\beta_2+\beta_1 e^{iqa}) & (\beta_1+\beta_2-m\omega^2) \end{vmatrix}=0.$$

解上式可得

$$\omega^2=\frac{(\beta_1+\beta_2)}{2m^2}\left\{2m\pm\left[4m^2-\frac{16m^2\beta_1\beta_2}{(\beta_1+\beta_2)^2}\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)\right]^{1/2}\right\}$$

$$=\frac{(\beta_1+\beta_2)}{m}\left\{1\pm\left[1-\frac{4\beta_1\beta_2}{(\beta_1+\beta_2)^2}\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)\right]^{1/2}\right\}.$$

由上式知，存在两种独立的格波，声学格波的色散关系为

$$\omega_A^2=\frac{(\beta_1+\beta_2)}{m}\left\{1-\left[1-\frac{4\beta_1\beta_2}{(\beta_1+\beta_2)^2}\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)\right]^{1/2}\right\},$$

光学格波的色散关系为

$$\omega_O^2=\frac{(\beta_1+\beta_2)}{m}\left\{1+\left[1-\frac{4\beta_1\beta_2}{(\beta_1+\beta_2)^2}\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)\right]^{1/2}\right\}.$$

3. 由正负离子构成的一维原子链，离子间距为a，质量都为m，电荷交替变化，即第n个离子的电荷$q=e(-1)^n$. 原子间的互作用势是两种作用势之和，其一，近邻原子的短程作用，力系数为β；其二，所有离子间的库仑作用. 证明

(1) 库仑力对力常数的贡献为

$$2(-1)^p\frac{e^2}{p^3a^3}.$$

(2) 色散关系

$$\frac{\omega^2}{\omega_0^2}=\sin^2\left(\frac{1}{2}qa\right)+\sigma\sum_{p=1}^{\infty}(-1)^p(1-\cos qpa)p^{-3},$$

其中

$$\omega_0^2=\frac{4\beta}{m},\ \sigma=\frac{e^2}{\beta a^3}.$$

(3) $qa=\pi$，$\sigma\to 0.475$时，格波为软模.

[解　答]

(1) 设离子链沿水平方向. 第n个离子右端的第$n+p$个离子

与第n个离子间的库仑力为

$$f_{n+p,n}=-\frac{(-1)^{n+p}(-1)^n e^2}{[pa+(u_{n+p}-u_n)]^2}.$$

上式右端加一负号，是我们规定坐标的正方向指向右端. 考虑到$|u_{n+p}-u_n|\ll pa$，可将上式展成$(u_{n+p}-u_n)$级数，取一级近似得

$$f_{n+p,n}\approx-\frac{(-1)^p e^2}{(pa)^2}\left[1-\frac{2(u_{n+p}-u_n)}{pa}\right].$$

第n个离子左端的第$n-p$个离子与第n个离子间的库仑力为

$$f_{n-p,n}=\frac{(-1)^{n-p}(-1)^n e^2}{[pa+(u_n-u_{n-p})]^2},$$

取一级近似得

$$f_{n-p,n}\approx\frac{(-1)^p e^2}{(pa)^2}\left[1-\frac{2(u_n-u_{n-p})}{pa}\right].$$

第$n-p$个离子和第$n+p$个离子对第n个离子间的库仑作用的合力为

$$f_{n\pm p,n}\approx\frac{2(-1)^p e^2}{p^3a^3}(u_{n+p}+u_{n-p}-2u_n).$$

可见库仑力对力常数的贡献为

$$2(-1)^p\frac{e^2}{p^3a^3}.$$

(2) 第n个离子的运动方程为

$$m\frac{\mathrm{d}u_n}{\mathrm{d}t}=\beta(u_{n+1}+u_{n-1}-2u_n)+\sum_{p=1}^{\infty}f_{n\pm p,n}$$

$$=\beta(u_{n+1}+u_{n-1}-2u_n)+\sum_{p=1}^{\infty}\frac{2(-1)^p e^2}{(pa)^3}(u_{n+p}+u_{n-p}-2u_n).$$

设格波解

$$u_{n+p}=A\mathrm{e}^{i[(n+p)qa-\omega t]},$$

$$u_n=A\mathrm{e}^{i(qna-\omega t)},$$

则由离子的运动方程得

$$\omega^2=\frac{\beta}{m}(2-e^{iqa}-e^{-iqa})+\frac{1}{m}\sum_{p=1}^{\infty}\frac{2(-1)^p e^2}{(pa)^3}(2-e^{ipqa}-e^{-ipqa})$$

$$=\frac{2}{m}\left[\beta(1-\cos qa)+\sum_{p=1}^{\infty}\frac{2(-1)^p e^2}{(pa)^3}(1-\cos pqa)\right]$$

$$=\frac{4\beta}{m}\left[\sin^2\left(\frac{1}{2}qa\right)+\frac{e^2}{\beta a^3}\sum_{p=1}^{\infty}(-1)^p(1-\cos pqa)p^{-3}\right].$$

令 $\omega_0^2=\frac{4\beta}{m},\sigma=\frac{e^2}{\beta a^3}$，可得

$$\frac{\omega^2}{\omega_0^2}=\sin^2\left(\frac{1}{2}qa\right)+\sigma\sum_{p=1}^{\infty}(-1)^p(1-\cos qpa)p^{-3}.$$

(3) 当 $qa=\pi$，有

$$\frac{\omega^2}{\omega_0^2}=1-2\sigma\left[1+\left(\frac{1}{3}\right)^3+\left(\frac{1}{5}\right)^3+\left(\frac{1}{7}\right)^3+\cdots\right]$$

$$=1-2\sigma\sum_{m=0}^{\infty}\frac{1}{(2m+1)^3}=1-2\sigma\left\{\sum_{m=1}^{\infty}\frac{1}{(m)^3}-\sum_{m=1}^{\infty}\frac{1}{(2m)^3}\right\}$$

$$=1-2\sigma\frac{7}{8}\sum_{m=1}^{\infty}\frac{1}{(m)^3}.$$

记

$$\sum_{m=1}^{\infty}\frac{1}{(m)^3}=\zeta(3),$$

则有

$$\frac{\omega^2}{\omega_0^2}=1-\frac{7\zeta(3)}{4}\sigma.$$

由此知，当

$$\sigma=\frac{4}{7\zeta(3)}=0.475$$

时，$\omega\to0$. 由于格波的频率 $\omega\propto\beta^{1/2}$，因此 $\omega\to0$ 说明此振动模式对应的恢复力系数 $\beta\to0$，相当于弹簧振子系统的弹簧丧失了弹性. 所以称 $\omega\to0$ 的振动模式为软模.

4. 证明一维单原子链的运动方程，在长波近似下，可以化成弹性波方程.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}=v^2\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

［解 答］

根据《固体物理教程》(3.4)式，第 n 个原子的运动方程为

$$m\frac{\mathrm{d}^2u_n}{\mathrm{d}t^2}=\beta(u_{n+1}+u_{n-1}-2u_n).$$

因为

$$u_{n+1}=\mathrm{e}^{iqa}u_n,$$

$$u_{n-1}=\mathrm{e}^{-iqa}u_n,$$

所以第 n 个原子的运动方程化为

$$m\frac{\mathrm{d}^2u_n}{\mathrm{d}t^2}=\beta(\mathrm{e}^{iqa}+\mathrm{e}^{-iqa}-2)u_n.$$

在长波近似下，

$$qa\to 0,\ \mathrm{e}^{\pm iqa}\approx 1\pm iqa+\frac{1}{2}(iqa)^2,$$

运动方程又化为

$$m\frac{\mathrm{d}^2u_n}{\mathrm{d}t^2}=\beta(\mathrm{e}^{iqa}+\mathrm{e}^{-iqa}-2)u_n=\beta a^2(-q^2)u_n. \qquad (1)$$

在长波近似下，当 l 为有限整数时，

$$\lim_{q\to 0}\frac{u_{n+l}}{u_n}=\lim_{q\to 0}\mathrm{e}^{iqla}=1.$$

上式说明，在长波近似下，邻近(在半波长范围内)的若干原子以相同的振幅、相同的位相做集体运动. 因此(1)式可统一写成

$$m\frac{\mathrm{d}^2u_{n+l}}{\mathrm{d}t^2}=\beta a^2(-q^2)u_{n+l}. \qquad (2)$$

第二章中固体弹性理论所说的宏观的质点运动，正是由这些原子的整体的运动所构成. 这些原子偏离平衡位置的位移 u_{n+l}，即是宏

观上的质点位移u. 从宏观上看,原子的位置可视为准连续的,原子的分离$(n+l)a$ 可视为连续坐标x,即

$$u_{n+l}=Ae^{i[q(n+l)a-\omega t]}=Ae^{i(qx-\omega t)}=u.$$

于是

$$(-q^2)u_{n+l}=\frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

(2)式化成

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}=v^2\frac{\partial^2 u}{\partial x^2},$$

其中

$$v=a\sqrt{\frac{\beta}{m}}$$

是用微观参数表示的弹性波的波速.

5. 设有一长度为L的一价正负离子构成的一维晶格,正负离子间距为a,正负离子的质量分别为m_+和m_-,近邻两离子的互作用势为

$$u(r)=-\frac{e^2}{r}+\frac{b}{r^n},$$

式中e为电子电荷,b和n为参量常数,求

(1) 参数b与e,n及a的关系,

(2) 恢复力系数β,

(3) $q=0$时的光学波的频率ω_0,

(4) 长声学波的速度v_A,

(5) 假设光学支格波为一常数,且$\omega=\omega_0$,对光学支采用爱因斯坦近似,对声学波采用德拜近似,求晶格热容.

[解 答]

(1) 若只计及近邻离子的互作用,平衡时,近邻两离子的互作

用势能取极小值，即要求

$$\left.\frac{\mathrm{d}u(r)}{\mathrm{d}r}\right|_{r=a}=0.$$

由此得到

$$b=\frac{e^2a^{n-1}}{n}.$$

(2) 恢复力系数

$$\beta=\left.\frac{d^2u(r)}{\mathrm{d}r^2}\right|_{r=a}=\frac{e^2(n-1)}{a^3}.$$

(3) 光学波频率的一般表达式［参见《固体物理教程》(3.21)式］

$$\omega_O^2=\frac{(\beta_1+\beta_2)}{2mM}\left\{(m+M)+\left[(m+M)^2-\frac{16mM\beta_1\beta_2}{(\beta_1+\beta_2)^2}\sin^2\left(\frac{qa'}{2}\right)\right]^{1/2}\right\}.$$

对于本题，$a'=2a$，$\beta_1=\beta_2=\beta$，$m=m_+$，$M=m_-$. 所以 $q=0$ 的光学波频率

$$\omega_O=\left[\frac{2\mathrm{e}^2(m_++m_-)(n-1)}{a^3m_+m_-}\right]^{1/2}.$$

(4) 由《固体物理教程》(3.25)式可知，长声学波的频率

$$\omega_A=a'\sqrt{\frac{\beta_1\beta_2}{(m+M)(\beta_1+\beta_2)}}q.$$

对于本题

$$\omega_A=2a\sqrt{\frac{\beta}{2(m_++m_-)}}q.$$

长声学波的速度

$$v_A=\frac{\omega_A}{q}=\sqrt{\frac{2e^2(n-1)}{a(m_++m_-)}}.$$

(5) 按照爱因斯坦模型，光学波的热振动能

$$E_O=\frac{L}{a}\frac{\hbar\omega_O}{\mathrm{e}^{\hbar\omega_O/k_BT}-1}.$$

光学波对热容的贡献

$$C_{VO}=\frac{dE_O}{dT}=\frac{L}{a}k_B\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2\frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T}-1)^2},$$

其中Θ_E是爱因斯坦温度，其定义为

$$\Theta_E=\frac{\hbar\omega_O}{k_B}.$$

按照德拜模型，声学波的模式密度

$$D(\omega)=\frac{L}{\pi v_A}.$$

声学波的热振动能

$$E_A=\int_0^{\omega_D}\frac{\hbar\omega D(\omega)d\omega}{e^{\hbar\omega_A/k_BT}-1}=\frac{L\hbar}{\pi v_A}\left(\frac{k_BT}{\hbar}\right)^2\int_0^{\Theta_D/T}\frac{xdx}{e^x-1}.$$

其中

$$x=\frac{\hbar\omega}{k_BT},\ \Theta_D=\frac{\hbar\omega_D}{k_B},$$

ω_D和Θ_D分别为德拜频率和德拜温度．德拜频率ω_D可由下式

$$\frac{L}{a}=\int_0^{\omega_D}D(\omega)d\omega=\int_0^{\omega_D}\frac{L}{\pi v_A}d\omega=\frac{L\omega_D}{\pi v_A}$$

求得

$$\omega_D=\frac{\pi v_A}{a}.$$

声学波对热容的贡献

$$C_{VA}=\frac{dE_A}{dT}=\frac{d}{dT}\left(\int_0^{\omega_D}\frac{\hbar\omega D(\omega)d\omega}{e^{\hbar\omega_O/k_BT}-1}\right)=\frac{Lk_B^2T}{\pi v_A\hbar}\int_0^{\Theta_D/T}\frac{x^2e^xdx}{(e^x-1)^2}$$
$$=\left(\frac{a(m_++m_-)}{2e^2(n-1)}\right)^{1/2}\frac{Lk_B^2T}{\pi\hbar}\int_0^{\Theta_D/T}\frac{x^2e^xdx}{(e^x-1)^2}.$$

在高温情况下，$e^x\approx 1+x$，上式化成

$$C_{VA}=\left(\frac{a(m_++m_-)}{2e^2(n-1)}\right)^{1/2}\frac{Lk_B^2T}{\pi\hbar}\int_0^{\Theta_D/T}\frac{x^2e^xdx}{(e^x-1)^2}$$
$$=\left(\frac{a(m_++m_-)}{2e^2(n-1)}\right)^{1/2}\frac{Lk_B^2\Theta_D}{\hbar\pi}.$$

先求出高温时的E_A，再求C_{VA}更容易.

在甚低温条件下，$(\Theta_D/T)\to\infty$，

$$C_{VA}=C\left(\frac{a(m_+ + m_-)}{2e^2(n-1)}\right)^{1/2}\frac{Lk_B^2T}{\pi\hbar},$$

其中

$$C=\int_0^\infty \frac{x^2e^x\mathrm{d}x}{(e^x-1)^2}$$

是一常数. 晶格的热容

$$C_V=C_{VO}+C_{VA}.$$

6. 在一维无限长的简单晶格中，若考虑原子间的长程作用力，第n个与第$n+m$或$n-m$个原子间的恢复力系数为β_m，试求格波的色散关系.

[解　答]

设原子的质量为M，第n个原子对平衡位置的位移为u_n，第$n+m$和$n-m$个原子对平衡位置的位移分别为u_{n+m}与u_{n-m}($m=1,2,3\cdots$)，则第$n+m$和$n-m$个原子对第n个原子的作用力为

$$f_{n,m}=\beta_m(u_{n+m}-u_n)+\beta_m(u_{n-m}-u_n)=\beta_m(u_{n+m}+u_{n-m}-2u_n).$$

第n个原子受力的总合为

$$F_n=\sum_{m=1}^{\infty}f_{n,m}=\sum_{m=1}^{\infty}\beta_m(u_{n+m}+u_{n-m}-2u_n).$$

因此第n个原子的运动方程为

$$M\frac{d^2u_n}{dt^2}=\sum_{m=1}^{\infty}\beta_m(u_{n+m}+u_{n-m}-2u_n).$$

将格波的试解

$$u_n=Ae^{i(qna-\omega t)}$$

代入运动方程，得

$$-M\omega^2=\sum_{m=1}^{\infty}\beta_m(e^{iqma}+e^{-iqma}-2)$$

$$= \sum_{m=1}^{\infty} 2\beta_m[\cos(qma) - 1]$$

$$= -4\sum_{m=1}^{\infty} \beta_m \sin^2(\frac{qma}{2}).$$

由此得格波的色散关系为

$$\omega^2 = \frac{4}{M}\sum_{m=1}^{\infty} \beta_m \sin^2(\frac{qma}{2}).$$

7. 采用德拜模型，求在绝对零度下，晶体中原子的均方位移.

[解　答]

德拜模型把晶体中的格波看成弹性波，在三维晶体内任意传播方向可存在三支弹性波(两支横波，一支纵波). 设波矢为$\boldsymbol{q}$的第i支弹性波的波动方程为

$$\boldsymbol{u}_{i,\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{A}_{i,\boldsymbol{q}}\cos(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t). \tag{1}$$

任一原子的位移是所有格波引起的位移的迭加，即

$$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t) = \sum_{i,\boldsymbol{q}} \boldsymbol{u}_{i,\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{r},t) = \sum_{i,\boldsymbol{q}} \boldsymbol{A}_{i,\boldsymbol{q}}\cos(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r} - \omega t). \tag{2}$$

原子位移平方的长时间平均值

$$\overline{u^2(\boldsymbol{r},t)} = \overline{\left(\sum_{i,\boldsymbol{q}} \boldsymbol{u}_{i,\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{r},t)\right)\cdot\left(\sum_{i',\boldsymbol{q}'} \boldsymbol{u}_{i',\boldsymbol{q}'}(\boldsymbol{r},t)\right)}$$

$$= \sum_{i,\boldsymbol{q}} \overline{u^2_{i,\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{r},t)} + \sum_{i\neq i',\boldsymbol{q}\neq\boldsymbol{q}'} \overline{\boldsymbol{u}_{i,\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{r},t)\cdot\boldsymbol{u}_{i',\boldsymbol{q}'}(\boldsymbol{r},t)}.$$

由于$\boldsymbol{u}_{i,\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{r},t)\cdot\boldsymbol{u}_{i',\boldsymbol{q}'}(\boldsymbol{r},t)$的数目非常大，为$N^2$($N$是原子总数)数量级，而且取正或负的几率相等，因此上式对($i\neq i'$，$\boldsymbol{q}\neq\boldsymbol{q}'$)的求和项与对($i$，$\boldsymbol{q}$)的求和项相比是一小量，可以略去，于是得

$$\overline{u^2(\boldsymbol{r},t)} = \sum_{i,\boldsymbol{q}} \overline{u^2_{i,\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{r},t)}. \tag{3}$$

由于$\boldsymbol{u}_{i,\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{r},t)$为$t$的周期函数，其长时间平均值等于一个周期内的时间平均值，因此上式右边中的$\overline{u^2_{i,\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{r},t)}$可用$u^2_{i,\boldsymbol{q}}(\boldsymbol{r},t)$在一周期内的时间平均值代替. 在绝对零度下，所有的热振动模式均未被

激发，即只有零点振动，且一个频率为ω的零点振动的能量

$$E_0=\frac{1}{2}\hbar\omega.$$

弹性波$\boldsymbol{u}_{i,q}(\boldsymbol{r},t)$动能的时间平均值为

$$\begin{aligned}\overline{T_{i,q}} &= \frac{1}{T}\int_{V_c}\mathrm{d}r\int_0^T\left[\frac{1}{2}\rho\left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{u}_{i,q}(\boldsymbol{r},t)}{\mathrm{d}t}\right)^2\right]\mathrm{d}t\\ &= \frac{\omega^2\rho A_{i,q}^2}{2T}\int_{V_c}\mathrm{d}\boldsymbol{r}\left\{\int_0^T\sin^2(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)\mathrm{d}t\right\}\\ &= \frac{1}{4}\rho\omega^2V_cA_{i,q}^2.\end{aligned}$$

式中ρ是晶体质量密度，V_c是其体积，T为弹性波的振动周期.

由于动能与弹性势能的时间平均值相等，它们均为总能量的一半，所以有

$$\overline{T_{i,q}}=\frac{1}{4}\rho\omega^2V_cA_{i,q}^2=\frac{1}{2}E_0=\frac{1}{4}\hbar\omega.$$

于是得到

$$A_{i,q}^2=\frac{2E_0}{\rho V_c\omega^2}=\frac{\hbar}{\rho V_c\omega}.$$

位移$\boldsymbol{u}_{i,q}(\boldsymbol{r},t)$的平方的时间平均值为

$$\begin{aligned}\overline{\boldsymbol{u}_{i,q}^2(\boldsymbol{r},t)} &= \frac{1}{T}\int_0^T A_{i,q}^2\cos^2(\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)\mathrm{d}t\\ &=\frac{1}{2}A_{i,q}^2.\end{aligned}$$

由以上两式得

$$\overline{u_{i,q}^2(\boldsymbol{r},t)}=\frac{E_0}{\rho V_c\omega^2}=\frac{\hbar}{2\rho V_c\omega}.$$

此为绝对零度下一个振动模式对原子位移均方值的贡献，将其代入(3)式得

$$\overline{u^2(\boldsymbol{r},t)} = \sum_{i,q}\overline{u_{i,q}^2(\boldsymbol{r},t)}$$

$$= \frac{1}{\rho V_c} \sum_{i,q} \frac{E_0}{\omega^2}$$

$$= \frac{\hbar}{2\rho V_c} \sum_{i,q} \frac{1}{\omega}. \tag{4}$$

把上述求和化为对 ω 的积分，得

$$\overline{u^2(\boldsymbol{r},t)} = \frac{1}{\rho V_c}\int_0^{\omega_D} D(\omega)E_0 \mathrm{d}\omega$$

$$= \frac{\hbar}{2\rho V_c}\int_0^{\omega_D} \frac{D(\omega)}{\omega}\mathrm{d}\omega. \tag{5}$$

再将德拜模式密度

$$D(\omega) = \frac{3V_c\omega^2}{2\pi^2 v_p^3}$$

代入上式得

$$\overline{u^2(\boldsymbol{r},t)} = \frac{3\hbar}{4\pi^2\rho v_p^3}\int_0^{\omega_D} \omega \mathrm{d}\omega \tag{6}$$

$$= \frac{3\hbar\omega_D^2}{8\pi^2\rho v_p^3}.$$

若晶体共有 N 个原子，则上式的德拜频率

$$\omega_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V_c}\right)^{1/3} v_p.$$

8. 采用德拜模型，求出 $T \neq 0$ 时原子的均方位移，并讨论高低温极限情况.

[**解　答**]

在 $T \neq 0$ 时，上题中的(3)式仍成立，即仍有

$$\overline{u^2(\boldsymbol{r},t)} = \sum_{i,q} \overline{u_{i,q}^2(\boldsymbol{r},t)}$$

$$= \int_0^{\omega_D} D(\omega)\, \overline{u^2(\omega)} \mathrm{d}\omega. \tag{1}$$

但频率为 ω 的格波能量为

$$E(\omega) = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_BT} - 1}\right)\hbar\omega.$$

而其动能的平均值为

$$\overline{T(\omega)}=\frac{1}{2}E(\omega)=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}\right)\hbar\omega,$$

动能$T(\omega)$又可表示为

$$\overline{T(\omega)}=\frac{1}{4}\rho\omega^2V_cA^2.$$

由以上两式可得

$$A^2=\frac{2E(\omega)}{\rho\omega^2V_c}=\frac{2\hbar}{\rho\omega V_c}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}\right).$$

频率为ω的格波所引起的原子的均方位移是

$$\overline{u^2(\omega)}=\frac{1}{2}A^2=\frac{E(\omega)}{\rho\omega^2V_c}=\frac{\hbar}{\rho\omega V_c}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}\right).$$

由于(1)与上题中(6)式相似，可得所有格波引起的原子的均方位移

$$\overline{u^2(\boldsymbol{r},t)}=\frac{3}{2\pi^2\rho v_p^3}\int_0^{\omega_D}E(\omega)\mathrm{d}\omega$$

$$=\frac{3\hbar}{2\pi^2\rho v_p^3}\int_0^{\omega_D}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}\right)\omega\mathrm{d}\omega,$$

再令

$$x=\frac{\hbar\omega}{k_BT},$$

并利用

$$\Theta_D=\frac{\hbar\omega_D}{k_B},$$

$$v_p^3=\frac{1}{6\pi^3}\frac{V_c}{N}\frac{k_B^3\Theta_D^3}{\hbar^3},$$

得

$$\overline{u^2(\boldsymbol{r},t)}=\frac{9N}{\rho V_c}\frac{\hbar^2T^2}{k_B\Theta_D^3}\int_0^{\Theta_D/T}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^x-1}\right)x\mathrm{d}x$$

$$=\frac{9N}{M}\frac{\hbar^2T^2}{k_B\Theta_D^3}\int_0^{\Theta_D/T}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^x-1}\right)x\mathrm{d}x.$$

式中 $M=\rho V_c$ 为晶体的总质量.

在高温情况下，$e^x \approx 1+x$，

$$\overline{u^2(\boldsymbol{r},t)} = \frac{9N}{M}\frac{\hbar^2 T^2}{k_B\Theta_D^3}\int_0^{\Theta_D/T}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^x-1}\right)x\mathrm{d}x$$

$$= \frac{9N}{M}\frac{\hbar^2 T^2}{k_B\Theta_D^3}\int_0^{\Theta_D/T}\frac{x}{x}\mathrm{d}x = \frac{9N}{M}\frac{\hbar^2 T}{k_B\Theta_D^2}.$$

可见，在高温情况下，原子的均方位移与温度 T 的一次方成正比.

在甚低温条件下，$(\Theta_D/T)\to\infty$，积分

$$\int_0^{\Theta_D/T}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^x-1}\right)x\mathrm{d}x = \int_0^{\infty}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{e^x-1}\right)x\mathrm{d}x = C$$

是一常数. 于是

$$\overline{u^2(\boldsymbol{r},t)} = \frac{9CN}{M}\frac{\hbar^2 T^2}{k_B\Theta_D^3},$$

即在甚低温条件下，原子的均方位移与温度 T 的平方成正比.

9. 求出一维简单晶格的模式密度 $D(\omega)$.

［解　答］

一维简单晶格的色散关系曲线如图 3.3 所示. 由色散曲线的对称性可以看出，$\mathrm{d}\omega$ 区间对应两个同样大小的波矢区间 $\mathrm{d}q$. $2\pi/a$ 区间对应 L/a 个振动模式，单位波矢区间对应有 $L/2\pi$ 个振动模式. $\mathrm{d}\omega$ 范围则包含

$$\frac{2\mathrm{d}qL}{2\pi}=\frac{\mathrm{d}qL}{\pi}$$

个振动模式. 单位频率区间包含的模式数目定义为模式密度，根据这一定义可得模式密度为

$$\frac{L}{\pi}\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}\omega}.$$

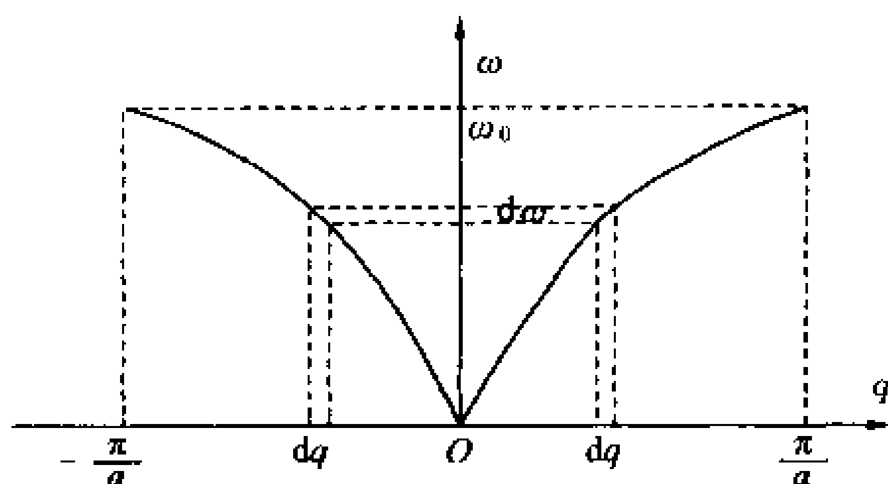


图 3.3　一维简单晶格的色散关系

由色散关系得

$$d\omega = a\left(\frac{\beta}{m}\right)^{1/2}\cos\left(\frac{qa}{2}\right)dq.$$

将上式代入前式，得到模式密度

$$D(\omega)=\frac{L}{\pi a}\left(\frac{m}{\beta}\right)^{1/2}\frac{1}{\sqrt{1-\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right)}}=\frac{2L}{a\pi\sqrt{\omega_0^2-\omega^2}}.$$

10. 设三维晶格一支光学波在 $q=0$ 附近，色散关系为 $\omega(q)=\omega_0-Aq^2$，证明该长光学波的模式密度

$$D(\omega)=\frac{V_c}{4\pi^2}\frac{1}{A^{3/2}}(\omega_0-\omega)^{1/2},\ \omega<\omega_0.$$

[**解　答**]

解法一：

由《固体物理教程》(3.117)式可知，第 α 支格波的模式密度

$$D(\omega)=\frac{V_c}{(2\pi)^3}\int_{S_\alpha}\frac{dS}{|\nabla_q\omega|},$$

其中 S_α 是第 α 支格波的等频面. 因为已知光学波在 $q=0$ 附近的等

频面是一球面，$|\nabla_q\omega|=2Aq$，所以

$$D(\omega)=\frac{V_c}{(2\pi)^3}\frac{1}{2Aq}\int_{S_\omega}\mathrm{d}S$$
$$=\frac{V_c}{(2\pi)^3}\frac{4\pi q^2}{2Aq}=\frac{V_c(\omega_0-\omega)^{1/2}}{4A^{3/2}\pi^2}.$$

解法二：

考虑q空间中的无穷小间隔$\mathrm{d}q$，与此对应的频率间隔为$\mathrm{d}\omega$，设$D(\omega)$，$D(q)$分别表示单位频率间隔内和单位波矢间隔内的振动方式数，由这两种间隔内所含的振动方式数相等得

$$D(\omega)|\mathrm{d}\omega|=D(q)4\pi q^2|\mathrm{d}q|.$$

由《固体物理教程》(3.36)式知

$$D(q)=\frac{V_c}{(2\pi)^3},$$

及在$q=0$附近

$$q^2=\frac{\omega_0-\omega}{A},\quad\left|\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}q}\right|=|2Aq|.$$

由以上诸式得

$$D(\omega)=4\pi D(q)q^2\left|\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}q}\right|^{-1}=4\pi\frac{V_c}{(2\pi)^3}\frac{\omega_0-\omega}{A}(2A)^{-1}\left|\frac{\omega_0-\omega}{A}\right|^{-1/2}$$
$$=\frac{V_c}{4\pi^2}\frac{1}{A^{3/2}}(\omega_0-\omega)^{1/2},\omega<\omega_0.$$

11. 设固体的熔点T_m对应原子的振幅等于原子间距a的10%的振动，推证，对于一维简单晶格，接近熔点时原子的振动频率

$$\omega=\frac{2}{a}\left(\frac{50k_BT_m}{M}\right)^{1/2},$$

其中M是原子质量.

[**解　答**]

当质量为M的原子以频率ω及等于原子间距a的10%的振幅振动时，由本章第1题可知，其振动能为

$$E=\frac{1}{2}M\omega^2A^2=\frac{1}{2}M\omega^2\left(\frac{a}{10}\right)^2.$$

在熔点T_m时，原子的能量可按能量均分定理处理，即一个一维原子的平均能量为k_BT_m，于是有

$$\frac{1}{2}M\omega^2\left(\frac{a}{10}\right)^2=k_BT_m.$$

由此得

$$\omega=\frac{2}{a}\left(\frac{50k_BT_m}{M}\right)^{1/2}.$$

12. 设一长度为L的一维简单晶格，原子质量为m，间距为a，原子间的互作用势可表示成$U(a+\delta)=-A\cos\left(\frac{\delta}{a}\right)$. 试由简谐近似求

(1) 色散关系；

(2) 模式密度$D(\omega)$；

(3) 晶格热容(列出积分表达式).

[解　答]

(1) 根据已知条件，可求得原子间的弹性恢复力系数

$$\beta=\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}r^2}\right)_a=\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}\delta^2}\right)_0=\frac{A}{a^2}.$$

将上式代入《固体物理教程》一维简单晶格的(3.7)式，得到色散关系

$$\omega=\omega_0\left|\sin\left(\frac{qa}{2}\right)\right|,$$

其中

$$\omega_0=\frac{2}{a}\left(\frac{A}{m}\right)^{1/2}.$$

(2) 在本章第9题，我们曾求得一维简单晶格的模式密度. 在此，再对这一问题进行求解. 根据《固体物理教程》(3.7)式知，一

维简单晶格简正振动格波的色散关系式为

$$\omega=2\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\sin\left(\frac{qa}{2}\right)\right|,$$

此式表明 ω 为 q 的偶函数. 设 $D(\omega)$, $D(q)$ 分别表示单位频率间隔内和 q 空间中单位间隔内的振动方式数,考虑到振动方式总数为原子总数 N,可得

$$\int_0^{\omega_0} D(\omega)\mathrm{d}\omega = \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} D(q)\mathrm{d}q = N ,$$

由 $D(q)$ 为常数得

$$\int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} D(q)\mathrm{d}q = D(q)\,\frac{2\pi}{a} = N,$$

因此

$$D(q)=\frac{Na}{2\pi}.$$

再由

$$\int_0^{\omega_0} D(\omega)\mathrm{d}\omega = \int_0^{\frac{\pi}{a}} D(\omega)\,\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}q}\mathrm{d}q = 2\int_0^{\frac{\pi}{a}} D(q)\mathrm{d}q$$

得

$$D(\omega)\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}q}=2D(q),$$

又

$$\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}q}=a\sqrt{\frac{\beta}{m}}\left|\cos\left(\frac{qa}{2}\right)\right|=\frac{a}{2}\omega_0\left[1-\sin\left(\frac{qa}{2}\right)^2\right]^{1/2}=\frac{a}{2}(\omega_0^2-\omega^2)^{1/2},$$

式中

$$\omega_0=2\sqrt{\frac{\beta}{m}}.$$

由此得

$$D(\omega)=2D(q)\left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}q}\right)^{-1}=\frac{Na}{\pi}\left[\frac{a}{2}(\omega_0^2-\omega^2)^{1/2}\right]^{-1}$$

$$=\frac{2N}{\pi}\frac{1}{(\omega_0^2-\omega^2)^{1/2}}.$$

(3) 频率为ω的格波的热振动能为

$$\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}.$$

整个晶格的热振动能

$$E=\int_0^{\omega_0}\frac{\hbar\omega D(\omega)d\omega}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}.$$

则晶格的热容

$$C_V=\frac{dE}{dT}=\int_0^{\omega_0}k_B\frac{2L}{a\pi}\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2\frac{e^{\hbar\omega/k_BT}d\omega}{(e^{\hbar\omega/k_BT}-1)^2\sqrt{\omega_0^2-\omega^2}}.$$

13. 对一维简单格子，按德拜模型，求出晶格热容，并讨论高低温极限.

[**解　答**]

按照德拜模型，格波的色散关系为$\omega=vq$. 由图3.4色散曲线的对称性可以看出，$d\omega$区间对应两个同样大小的波矢区间dq. $2\pi/a$区间对应L/a个振动模式，单位波矢区间对应有$L/2\pi$个振动模式. $d\omega$范围则包含

$$dz=\frac{2dqL}{2\pi}=\frac{dqL}{\pi}$$

个振动模式. 单位频率区间包含的模式数目定义为模式密度，根据这一定义可得模式密度为

$$D(\omega)=\frac{dz}{d\omega}=\frac{L}{\pi}\frac{dq}{d\omega}=\frac{L}{\pi v}.$$

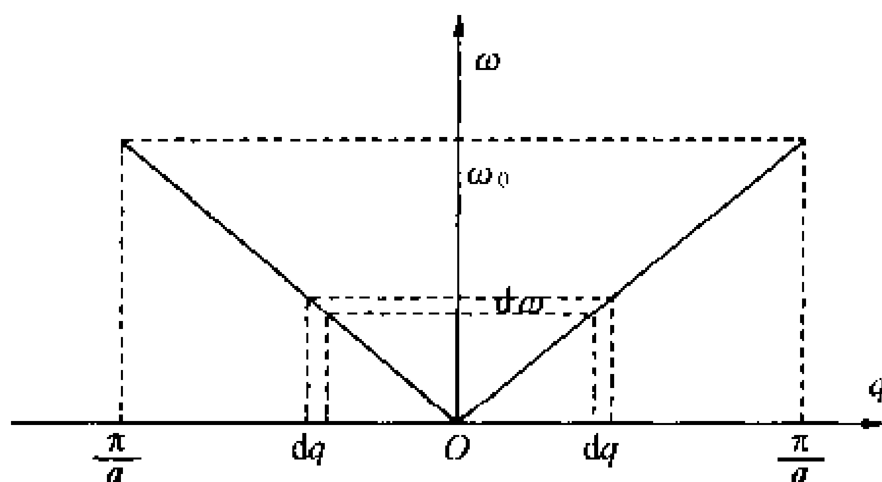


图3.4 一维简单格子德拜模型色散关系

再利用

$$\int_0^{\omega_0} D(\omega)\mathrm{d}\omega = N - \frac{L}{a},$$

式中N为原子总数，a为晶格常数，得

$$\omega_0 = \frac{\pi}{a}v.$$

根据《固体物理教程》(3.119)式得其热容量

$$\begin{aligned} C_V &= \int_0^{\omega_0} k_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_BT}D(\omega)\mathrm{d}\omega}{(e^{\hbar\omega/k_BT}-1)^2} \\ &= \int_0^{\omega_0} k_B\left(\frac{L}{\pi v}\right)\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_BT}\mathrm{d}\omega}{(e^{\hbar\omega/k_BT}-1)^2}. \end{aligned}$$

作变量变换

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_BT},$$

得

$$C_V = \frac{Lk_B^2T}{\pi\hbar v}\int_0^{\Theta_D/T} \frac{e^x x^2 \mathrm{d}x}{(e^x-1)^2},$$

其中

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_0}{k_B}.$$

在高温时，x 是小量，上式中被积函数

$$\frac{e^x x^2}{(e^x-1)^2}\approx 1.$$

因此，晶格的高温热容量

$$C_V=\frac{L}{a}k_B=Nk_B.$$

在甚低温时，$(\Theta_D/T)\to\infty$，C_V 中的被积函数按二项式定理展成级数

$$\frac{e^x x^2}{(e^x-1)^2}=x^2e^x(1-e^x)^{-2}=x^2\sum_{n=1}^{\infty}ne^{-nx}.$$

则积分

$$\int_0^{\infty}\frac{e^x x^2 dx}{(e^x-1)^2}=\sum_{n=1}^{\infty}\int_0^{\infty}ne^{-nx}x^2dx=2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}=\frac{\pi^2}{3}.$$

由此得到低温时晶格的热容量

$$C_V=\frac{L\pi k_B^2T}{3\hbar v}.$$

14. 对二维简单格子，按德拜模型，求出晶格热容，并讨论高低温极限.

[**解　答**]

德拜模型考虑的格波是弹性波，波速为 v 的格波的色散关系是 $\omega=vq$. 在二维波矢空间内，格波的等频线是一个个圆周，如图 3.5 所示. 在 $q\to(q+dq)$ 区间内波速为 v 的格波数目

$$dz=\frac{S}{(2\pi)^2}\cdot 2\pi q dq=\frac{S\omega d\omega}{2\pi v^2},$$

式中 S 是二维晶格的总面积. 由此可得波速为 v 的格波的模式密度

$$d(\omega)=\frac{dz}{d\omega}=\frac{S\omega}{2\pi v^2}.$$

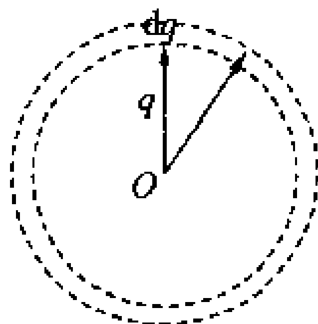


图 3.5 二维波矢空间

考虑到二维介质有两支格波，一支纵波，一支横波，所以格波总的模式密度

$$D(\omega)=\frac{S\omega}{\pi v_p^2},$$

式中

$$\frac{2}{v_p^2}=\left(\frac{1}{v_L^2}+\frac{1}{v_T^2}\right),$$

其中 v_L 是纵波速度，v_T 是横波速度．格波的振动能

$$E=\int_0^{\omega_m}\frac{S\hbar\omega^2\mathrm{d}\omega}{\pi v_p^2(\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_BT}-1)}.$$

晶格的热容量

$$C_V=\frac{S}{\pi v_p^2}\int_0^{\omega_m}k_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2\frac{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_BT}\omega\mathrm{d}\omega}{(\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_BT}-1)^2}.$$

积分上限 ω_m 由下式

$$\int_0^{\omega_m}D(\omega)\mathrm{d}\omega=\int_0^{\omega_m}\frac{S\omega}{\pi v_p^2}\mathrm{d}\omega=2N$$

求出．由此得到

$$\omega_m=\left(4\pi\frac{N}{S}\right)^{1/2}v_p,$$

式中 N 为原子个数．作变量变换

$$x=\frac{\hbar\omega}{k_BT},$$

晶格热容量

$$C_V=\frac{Sk_B}{\pi v_p^2}\left(\frac{k_BT}{\hbar}\right)^2\int_0^{\Theta_D/T}\frac{e^x x^3 dx}{(e^x-1)^2},$$

其中

$$\Theta_D=\frac{\hbar\omega_m}{k_B}.$$

当温度较高时，$e^x\approx 1+x$，

$$C_V=\frac{Sk_B}{\pi v_p^2}\left(\frac{k_BT}{\hbar}\right)^2\int_0^{\Theta_D/T}\frac{e^x x^3 dx}{(e^x-1)^2}=\frac{Sk_B}{\pi v_p^2}\left(\frac{k_BT}{\hbar}\right)^2\cdot\frac{\Theta_D^2}{2T^2}=2Nk_B.$$

可见德拜模型的高温热容与经典理论是一致的.

当温度甚低时，$\Theta_D/T\to\infty$. 积分

$$\int_0^{\infty}\frac{e^x x^3 dx}{(e^x-1)^2}=\sum_{n=1}^{\infty}\int_0^{\infty}ne^{-nx}x^3 dx=6\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^3}=6\zeta(3),$$

则有

$$C_V=AT^2,$$

式中

$$A=\frac{6\zeta(3)Sk_B^3}{\pi v_p^2\hbar^2}.$$

由此可见，在甚低温下，二维晶格的热容量与温度 T 的平方成正比.

15. 试用德拜模型，求 $T=0$K 时，晶格的零点振动能.

[解 答]

频率为 ω 的零点振动能为 $\frac{1}{2}\hbar\omega$，因此晶格总的零点振动能为

$$E_0=\int_0^{\omega_D}\frac{1}{2}\hbar\omega D(\omega)d\omega.$$

根据德拜模型，对三维晶体有

$$D(\omega)=\frac{3V_c\omega^2}{2\pi^2 v_p^3},$$

因此

$$E_0=\frac{3V_c\hbar}{16\pi^2 v_p^3}\omega_m^4.$$

再利用

$$\omega_m=\left(6\pi^2\frac{N}{V_c}\right)^{1/3}v_p=\omega_D,$$

$$\Theta_D=\frac{\hbar\omega_D}{k_B},$$

又可得

$$E_0=\frac{3}{16\pi^2}6\pi^2 N\,\hbar\omega_m=\frac{9}{8}Nk_B\Theta_D.$$

16. 对三维晶体，利用德拜模型，求

(1) 高温时 $0\sim\omega_D$ 范围内的声子总数，并证明晶格热振动能与声子总数成正比.

(2) 甚低温时 $0\sim\omega_D$ 范围内的声子总数，并证明晶格热容与声子总数成正比.

[解 答]

(1) 频率为 ω 的格波的声子数

$$n(\omega)=\frac{1}{e^{\hbar\omega/k_BT}-1}.$$

高温时

$$(\hbar\omega/k_BT)\to 0,\ e^{\hbar\omega/k_BT}\approx 1+\frac{\hbar\omega}{k_BT},$$

于是

$$n(\omega)=\frac{k_BT}{\hbar\omega}.$$

声子总数 N' 为

$$N' = \int_0^{\omega_D} n(\omega) D(\omega) \mathrm{d}\omega.$$

对于德拜模型，模式密度

$$D(\omega) = \frac{3V_c \omega^2}{2\pi^2 v_p^3}.$$

则高温时声子总数

$$N' = \frac{3V_c k_B \omega_D^2}{4\pi^2 \hbar v_p^3} T.$$

可见，在高温时声子总数与温度 T 成正比.

高温时，晶格的热振动能

$$E = \int_0^{\omega_D} \frac{3\hbar V_c \omega^3 \mathrm{d}\omega}{2\pi^2 v_p^3 (\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_B T} - 1)} = \int_0^{\omega_D} \frac{3V_c k_B T \omega^2 \mathrm{d}\omega}{2\pi^2 v_p^3} = \frac{V_c k_B \omega_D^3}{2\pi^2 v_p^3} T.$$

上式说明，在高温时晶格的热振动能与温度 T 也成正比. 因此，在高温时晶格的热振动能与声子总数成正比.

(2) 声子总数

$$N' = \int_0^{\omega_D} n(\omega) D(\omega) \mathrm{d}\omega = \int_0^{\omega_D} \frac{3V_c \omega^2 \mathrm{d}\omega}{2\pi^2 v_p^3 (\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_B T} - 1)}.$$

取变量变换

$$\frac{\hbar\omega}{k_B T} = x.$$

则在甚低温下

$$N' = \int_0^{\omega_D} \frac{3V_c \omega^2 \mathrm{d}\omega}{2\pi^2 v_p^3 (\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_B T} - 1)} = \int_0^{\infty} \frac{3V_c k_B^3 T^3 x^2 \mathrm{d}x}{2\pi^2 \hbar^3 v_p^3 (\mathrm{e}^x - 1)} = AT^3,$$

其中

$$A = \frac{3V_c k_B^3}{2\pi^2 \hbar^3 v_p^3} \int_0^{\infty} \frac{x^2 \mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x - 1} = \frac{3V_c k_B^3}{2\pi^2 \hbar^3 v_p^3} \sum_{m=1}^{\infty} \left(\int_0^{\infty} x^2 \mathrm{e}^{-mx} \mathrm{d}x \right)$$

$$= \frac{3V_c k_B^3}{2\pi^2 \hbar^3 v_p^3} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{2}{m^3} = \frac{3\zeta(3)\, V_c k_B^3}{\pi^2 \hbar^3 v_p^3}.$$

由德拜定律可知，在甚低温下固体比热与温度 T^3 成正比. 由此得

到，在甚低温下固体比热与声子总数成正比.

17. 按德拜近似，证明高温时的晶格热容

$$C_V=3Nk_B\left[1-\frac{1}{20}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^2\right].$$

［解 答］

由《固体物理教程》式(3.132)可知

$$C_V=\frac{3V_c k_B^4 T^3}{2\pi^2\hbar^3 v_p^3}\int_0^{\Theta_D/T}\frac{e^x x^4 dx}{(e^x-1)^2}.$$

在高温时，$T\gg\Theta_D$，则在整个积分范围内 x 为小量，因此可将上式中被积函数化简为

$$\frac{e^x x^4}{(e^x-1)^2}=\frac{x^4}{(e^{x/2}-e^{-x/2})^2}\approx\frac{x^4}{\left(x+\frac{x^3}{24}\right)^2}\approx\frac{x^2}{1+\frac{x^2}{12}}=x^2\left(1-\frac{x^2}{12}\right).$$

将上式代入 C_V 的表示式，得

$$C_V=\frac{3V_c k_B^4 T^3}{2\pi^2\hbar^3 v_p^3}\left[\frac{1}{3}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3-\frac{1}{60}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^5\right]$$

$$=\frac{3V_c k_B^4 T^3}{2\pi^2\hbar^3 v_p^3}\frac{1}{3}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3\left[1-\frac{1}{20}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^2\right].$$

将

$$\Theta_D=\frac{\hbar\omega_D}{k_B}=\frac{\hbar}{k_B}\left(6\pi^2\frac{N}{V_c}\right)^{1/3}v_p$$

代入上式得

$$C_v=3Nk_B\left[1-\frac{1}{20}\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^2\right].$$

18. 晶体的自由能可写成

$$F=U(V)+F_2(T,V),$$

若 $F_2=Tf\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)$，求证

$$P=-\frac{\partial U}{\partial V}+\frac{\gamma}{V_0}\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right),$$

式中γ为格林爱森常数.

［解　答］

根据

$$P=-\frac{\partial F}{\partial V},$$

得

$$\begin{aligned}P&=-\frac{\partial U}{\partial V}-\frac{\partial F_2}{\partial V}=-\frac{\partial U}{\partial V}-T\frac{\partial}{\partial V}f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)\\&=-\frac{\partial U}{\partial V}-T\frac{\mathrm{d}\Theta_D}{\mathrm{d}V}\frac{\partial}{\partial\Theta_D}f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)\\&=-\frac{\partial U}{\partial V}-T\frac{\Theta_D}{V}\frac{\mathrm{d}\ln\Theta_D}{\mathrm{d}\ln V}\frac{\partial}{\partial\Theta_D}f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)\\&=-\frac{\partial U}{\partial V}+\frac{T\Theta_D\gamma}{V_0}\frac{\partial}{\partial\Theta_D}f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right).\end{aligned}$$

式中$\gamma=-\frac{\mathrm{d}\ln\Theta_D}{\mathrm{d}\ln V}=\frac{\mathrm{d}\ln\omega_D}{\mathrm{d}\ln V}$为格林爱森常数. 再由

$$\frac{\partial}{\partial\Theta_D}f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)=\frac{1}{T}\frac{\partial}{\partial\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)}f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right),$$

$$\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)=\Theta_D\frac{\partial}{\partial\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)}f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right),$$

得

$$\frac{\partial}{\partial\Theta_D}f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right)=\frac{1}{T\Theta_D}\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right).$$

将此结果代入P的表示式，便得

$$P=-\frac{\partial U}{\partial V}+\frac{\gamma}{V_0}\frac{\partial}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right).$$

19. 证明

$$\Theta_D \propto V_c^{-\gamma},$$

式中γ为格林爱森常数.

[**解　答**]

由格林爱森常数γ的定义式

$$\gamma = \frac{-\mathrm{dln}\omega}{\mathrm{dln}V},$$

得

$$\mathrm{dln}\omega = -\gamma\mathrm{dln}V.$$

对确定的晶体,γ可视为常量,因此对上式直接积分得

$$\ln\omega = -\gamma\ln V_c + C,$$

由此得

$$\omega = \frac{C'}{V_c^{\gamma}},$$

$$\omega_D = \frac{C''}{V_c^{\gamma}}.$$

再利用德拜温度Θ_D的定义式

$$\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B},$$

得

$$\Theta_D = \frac{\hbar C''}{k_B}V_c^{-\gamma}.$$

上式表明

$$\Theta_D \propto V_c^{-\gamma}.$$

20. 证明

$$\frac{\mathrm{dln}\Theta_D}{\mathrm{d}P} = \frac{\alpha_V V_c}{C_V},$$

其中P为压强，α_V为体膨胀系数.

［解　答］

由上题结果

$$\Theta_D=\frac{\hbar C''}{k_B}V_c^{-\gamma}$$

可得

$$\ln\Theta_D=C'''-\gamma\ln V_c,$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln\Theta_D}{\mathrm{d}P}=-\gamma\frac{1}{V_c}\left(\frac{\partial V_c}{\partial P}\right)_T=\frac{\gamma}{K},$$

式中$K=-V_c\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$为体积弹性模量［参见《固体物理教程》(2.11)］. 再利用(3.158)式

$$\alpha_V=\frac{\gamma}{K}\frac{C_V}{V_c},$$

得

$$\frac{\gamma}{K}=\frac{\alpha_V V_c}{C_V}.$$

因此

$$\frac{\mathrm{d}\ln\Theta_D}{\mathrm{d}P}=\frac{\gamma}{K}=\frac{\alpha_V V_c}{C_V}.$$

21. 设某离子晶体中相邻两离子的互作用势能

$$U(r)=-\frac{e^2}{r}+\frac{b}{r^9},$$

b为待定常数，平衡间距$r_0=3\times10^{-10}\mathrm{m}$，求线膨胀系数$\alpha_L$.

［解　答］

根据《固体物理教程》(3.148)式，线膨胀系数α_L可近似表示为

$$\alpha_l=\frac{\eta k_B}{r_0\beta^2}.$$

式中

$$\beta=\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}r^2}\right)_{r_0},\ \eta=-\frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^3U}{\mathrm{d}r^3}\right)_{r_0}.$$

由平衡条件

$$\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}r}\right)_{r_0}=\frac{e^2}{r_0^2}-\frac{9b}{r_0^{10}}=0,$$

得

$$b=\frac{1}{9}e^2r_0^8.$$

于是

$$\beta=\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}r^2}\right)_{r_0}=-\frac{2e^2}{r_0^3}+\frac{90b}{r_0^{11}}=\frac{8e^2}{r_0^3},$$

$$\eta=-\frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^3U}{\mathrm{d}r^3}\right)_{r_0}=-\frac{1}{2}\left(\frac{6e^2}{r_0^4}-\frac{990b}{r_0^{12}}\right)=\frac{52e^2}{r_0^4}.$$

将以上结果及下列数据：

$$r_0=3\times10^{-8}\mathrm{cm},$$

$$e=4.806\times10^{-10}\mathrm{CGSE},$$

$$k_B=1.381\times10^{-16}\mathrm{erg/K},$$

代入 α_L 的表示式，得

$$\alpha_L=\frac{52r_0k_B}{64e^2}=\frac{52\times3\times10^{-8}\times1.381\times10^{-16}}{64\times(4.806\times10^{-10})^2}$$

$$\approx1.46\times10^{-5}(\mathrm{K}^{-1}).$$

22. 证明晶体自由能的经典极限为

$$F=U(V)+k_BT\sum_i\ln\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_BT}\right).$$

［**解　答**］

根据《固体物理教程》式(3.153)，晶体自由能为

$$F = U(V) + \sum_i \left\{ \frac{1}{2}\hbar\omega_i + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar\omega_i/k_B T}) \right\}$$

$$= U(V) + k_B T \sum_i \left\{ \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_i}{k_B T} + \ln(1 - e^{-\hbar\omega_i/k_B T}) \right\}.$$

在经典极限时，$k_B T \gg \hbar\omega_i$，因而有

$$\frac{1}{2}\frac{\hbar\omega_i}{k_B T} \to 0,$$

$$e^{-\hbar\omega_i/k_B T} \approx 1 - \frac{\hbar\omega_i}{k_B T}.$$

将此两式代入 F 的表示式，便得

$$F = U(V) + k_B T \sum_i \ln\left(\frac{\hbar\omega_i}{k_B T} \right).$$

23. 按照爱因斯坦模型，求出单原子晶体的熵，并求出高低温极限情况下的表达式.

［**解　答**］

由《固体物理教程》式(3.153)可知，晶体自由能为

$$F = U(V) + \sum_i \left\{ \frac{1}{2}\hbar\omega_i + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar\omega_i/k_B T}) \right\}.$$

利用熵 S 与自由能 F 的关系

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V,$$

可得

$$S = k_B \sum_i \left\{ \frac{\hbar\omega_i/k_B T}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1} - \ln(1 - e^{-\hbar\omega_i/k_B T}) \right\}.$$

设单原子晶体有 N 个原子，按照爱因斯坦模型，有

$$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \cdots = \omega_{3N} = \omega,$$

于是

$$S = 3Nk_B \left\{ \frac{\hbar\omega/k_B T}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} - \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \right\}.$$

再引入爱因斯坦特征温度Θ_E，即

$$\Theta_E=\frac{\hbar\omega}{k_B},$$

并作变量变换

$$x=\frac{\hbar\omega}{k_BT}=\frac{\Theta_E}{T},$$

则进一步得到

$$\begin{aligned}S&=3Nk_B\left\{\frac{\Theta_E/T}{e^{\Theta_E/T}-1}-\ln\left(1-e^{-\Theta_E/T}\right)\right\}\\&=3Nk_B\left\{\frac{x}{e^x-1}-\ln\left(1-e^{-x}\right)\right\}\end{aligned}$$

在高温时，$x\ll1$，$\frac{x}{e^x-1}\approx1$，$1-e^{-x}\approx x$，可得

$$S\approx3Nk_B(1-\ln x)=3Nk_B\left(1-\ln\frac{\Theta_E}{T}\right)\approx3Nk_B\ln\left(\frac{T}{\Theta_E}\right).$$

在甚低温时，$x\gg1$，$e^x-1\approx e^x$，$1-e^{-x}\approx1$，可得

$$S\approx3Nk_Bxe^{-x}=3Nk_B\frac{\Theta_E}{T}e^{-\Theta_E/T}.$$

从高低温极限可以看出，温度越低晶格系统的熵越小，当温度趋于0K 时，晶格系统的熵趋于0. 这些结论与经典理论一致.

第四章　晶体的缺陷

思　考　题

1. 设晶体只有弗仑克尔缺陷，填隙原子的振动频率、空位附近原子的振动频率与无缺陷时原子的振动频率有什么差异？

[**解　答**]

正常格点的原子脱离晶格位置变成填隙原子，同时原格点成为空位，这种产生一个填隙原子将伴随产生一个空位的缺陷称为弗仑克尔缺陷．填隙原子与相邻原子的距离要比正常格点原子间的距离小，填隙原子与相邻原子的力系数要比正常格点原子间的力系数大．因为原子的振动频率与原子间力系数的平方根近似成正比，所以填隙原子的振动频率比正常格点原子的振动频率要高．空位附近原子与空位另一边原子的距离，比正常格点原子间的距离大得多，它们之间的力系数比正常格点原子间的力系数小得多，所以空位附近原子的振动频率比正常格点原子的振动频率要低．

2. 热膨胀引起的晶体尺寸的相对变化量$\Delta L/L$与X射线衍射测定的晶格常数相对变化量$\Delta a/a$存在差异，是何原因？

[**解　答**]

肖特基缺陷指的是晶体内产生空位缺陷但不伴随出现填隙原子缺陷，原空位处的原子跑到晶体表面层上去了．也就是说，肖特

基缺陷将引起晶体体积的增大. 当温度不是太高时,肖特基缺陷的数目要比弗仑克尔缺陷的数目大得多. X射线衍射测定的晶格常数相对变化量$\Delta a/a$,只是热膨胀引起的晶格常数相对变化量. 但晶体尺寸的相对变化量$\Delta L/L$不仅包括了热膨胀引起的晶格常数相对变化量,也包括了肖特基缺陷引起的晶体体积的增大. 因此,当温度不是太高时,一般有关系式

$$\frac{\Delta L}{L} > \frac{\Delta a}{a}.$$

3. KCl 晶体生长时,在KCl 溶液中加入适量的$CaCl_2$ 溶液,生长的KCl 晶体的质量密度比理论值小,是何原因?

[解　答]

由于Ca^{2+}离子的半径(0.99Å)比K^+离子的半径(1.33Å)小得不是太多,所以Ca^{2+}离子难以进入KCl 晶体的间隙位置,而只能取代K^+占据K^+离子的位置. 但Ca^{2+}比K^+高一价,为了保持电中性(最小能量的约束),占据K^+离子的一个Ca^{2+}将引起相邻的一个K^+变成空位. 也就是说,加入的$CaCl_2$越多,K^+空位就越多. 又因为Ca 的原子量(40.08)与K 的原子量(39.102)相近,所以在KCl 溶液中加入适量的$CaCl_2$ 溶液引起K^+空位,将导致KCl 晶体的质量密度比理论值小.

4. 为什么形成一个肖特基缺陷所需能量比形成一个弗仑克尔缺陷所需能量低?

[解　答]

形成一个肖特基缺陷时,晶体内留下一个空位,晶体表面多一个原子. 因此形成一个肖特基缺陷所需的能量,可以看成晶体表面一个原子与其他原子的相互作用能,和晶体内部一个原子与其他原子的相互作用能的差值. 形成一个弗仑克尔缺陷时,晶体内

留下一个空位，多一个填隙原子. 因此形成一个弗仑克尔缺陷所需的能量，可以看成晶体内部一个填隙原子与其他原子的相互作用能，和晶体内部一个原子与其他原子相互作用能的差值. 填隙原子与相邻原子的距离非常小，它与其他原子的排斥能比正常原子间的排斥能大得多. 由于排斥能是正值，包括吸引能和排斥能的相互作用能是负值，所以填隙原子与其他原子相互作用能的绝对值，比晶体表面一个原子与其他原子相互作用能的绝对值要小. 也就是说，形成一个肖特基缺陷所需能量比形成一个弗仑克尔缺陷所需能量要低.

5. 金属淬火后为什么变硬？

[解 答]

我们已经知道晶体的一部分相对于另一部分的滑移，实际是位错线的滑移，位错线的移动是逐步进行的，使得滑移的切应力最小. 这就是金属一般较软的原因之一. 显然，要提高金属的强度和硬度，似乎可以通过消除位错的办法来实现. 但事实上位错是很难消除的. 相反，要提高金属的强度和硬度，通常采用增加位错的办法来实现. 金属淬火就是增加位错的有效办法. 将金属加热到一定高温，原子振动的幅度比常温时的幅度大得多，原子脱离正常格点的几率比常温时大得多，晶体中产生大量的空位、填隙缺陷. 这些点缺陷容易形成位错. 也就是说，在高温时，晶体内的位错缺陷比常温时多得多. 高温的晶体在适宜的液体中急冷，高温时新产生的位错来不及恢复和消退，大部分被存留了下来. 数目众多的位错相互交织在一起，某一方向的位错的滑移，会受到其他方向位错的牵制，使位错滑移的阻力大大增加，使得金属变硬.

6. 在位错滑移时，刃位错上原子受的力和螺位错上原子受的力各有什么特点？

[解　答]

在位错滑移时，刃位错上原子受力的方向就是位错滑移的方向．但螺位错滑移时，螺位错上原子受力的方向与位错滑移的方向相垂直．

7．试指出立方密积和六角密积晶体滑移面的面指数．

[解　答]

滑移面一定是密积面，因为密积面上的原子密度最大，面与面的间距最大，面与面之间原子的相互作用力最小．对于立方密积，{111}是密积面．对于六角密积，(001)是密积面．因此，立方密积和六角密积晶体滑移面的面指数分别为{111}和(001)．

8．离子晶体中正负离子空位数目、填隙原子数目都相等，在外电场作用下，它们对导电的贡献完全相同吗？

[解　答]

由《固体物理教程》(4.48)式可知，在正负离子空位数目、填隙离子数目都相等情况下，A^+B^-离子晶体的热缺陷对导电的贡献只取决于它们的迁移率μ．设正离子空位附近的离子和填隙离子的振动频率分别为$\nu_{A_v^+}$和$\nu_{A_i^+}$，正离子空位附近的离子和填隙离子跳过的势垒高度分别为$E_{A_v^+}$和$E_{A_i^+}$，负离子空位附近的离子和填隙离子的振动频率分别为$\nu_{B_v^-}$和$\nu_{B_i^-}$，负离子空位附近的离子和填隙离子跳过的势垒高度分别$E_{B_i^-}$为$E_{B_i^-}$，则由(4.47)式可得

$$\mu_{A_v^+}=\frac{ea^2\nu_{A_v^+}}{k_BT}e^{-E_{A_v^+}/k_BT},$$

$$\mu_{A_i^+}=\frac{ea^2\nu_{A_i^+}}{k_BT}e^{-E_{A_i^+}/k_BT},$$

$$\mu_{B_v}=\frac{ea^2\nu_{B_v^-}}{k_BT}e^{-E_{B_i^-}/k_BT},$$

$$\mu_{B_i^-}=\frac{ea^2\nu_{B_i}}{k_BT}e^{-E_{B_i}/k_BT}.$$

由空位附近的离子跳到空位上的几率，比填隙离子跳到相邻间隙位置上的几率大得多，可以推断出空位附近的离子跳过的势垒高度，比填隙离子跳过的势垒高度要低，即$E_{A_v^+}<E_{A_i^+}$，$E_{B_v^-}<E_{B_i^-}$. 由问题1.已知，$\nu_{A_v^+}<\nu_{A_i^+}$，$\nu_{B_v^-}<\nu_{B_i^-}$. 另外，由于A^+和B^-的离子半径不同，质量不同，所以一般$E_{A^+}\neq E_{B^-}$，$\nu_{A^+}\neq\nu_{B^-}$. 也就是说，一般$\mu_{A_v^+}\neq\mu_{A_i^+}\neq\mu_{B_v^-}\neq\mu_{B_i^-}$. 因此，即使离子晶体中正负离子空位数目、填隙离子数目都相等，在外电场作用下，它们对导电的贡献一般也不会相同.

9. 晶体结构对缺陷扩散有何影响？

[解　答]

扩散是自然界中普遍存在的现象，它的本质是离子作无规则的布郎运动. 通过扩散可实现质量的输运. 晶体中缺陷的扩散现象与气体分子的扩散相似，不同之处是缺陷在晶体中运动要受到晶格周期性的限制，要克服势垒的阻挡，对于简单晶格，缺陷每跳一步的间距等于跳跃方向上的周期.

10. 填隙原子机构的自扩散系数与空位机构自扩散系数，哪一个大？为什么？

[解　答]

填隙原子机构的自扩散系数

$$D_2=\frac{1}{2}\nu_{02}ae^{-(u_2+E_2)/k_BT}.$$

空位机构自扩散系数

$$D_2=\frac{1}{2}\nu_{01}ae^{-(u_1+E_1)/k_BT}.$$

自扩散系数主要决定于指数因子，由问题4. 和8. 已知，$u_1<u_2$，$E_1<E_2$，所以填隙原子机构的自扩散系数小于空位机构的自扩散系数.

11. 一个填隙原子平均花费多长时间才被复合掉？该时间与一个正常格点上的原子变成间隙原子所需等待的时间相比，哪个长？

[解 答]

与填隙原子相邻的一个格点是空位的几率是 n_1/N，平均来说，填隙原子要跳 N/n_1 步才遇到一个空位并与之复合. 所以一个填隙原子平均花费

$$t=\frac{N}{n_1}\tau_2=\frac{1}{\nu_{02}}e^{(u_1+E_2)/k_BT}$$

的时间才被空位复合掉.

由《固体物理教程》(4.5)式可得一个正常格点上的原子变成间隙原子所需等待的时间

$$\tau=\frac{1}{P}=\frac{N^2\tau_2}{n_1n_2}=\frac{1}{\nu_{02}}e^{(u_1+u_2+E_2)/k_BT}.$$

由以上两式得

$$\frac{\tau}{t}=e^{u_2/k_BT}=\frac{N}{n_2}\gg 1.$$

这说明，一个正常格点上的原子变成间隙原于所需等待的时间，比一个填隙原子从出现到被空位复合掉所需要的时间要长得多.

12. 一个空位花费多长时间才被复合掉？

[解 答]

对于借助于空位进行扩散的正常晶格上的原子，只有它相邻的一个原子成为空位时，它才扩散一步，所需等待的时间是 τ_1. 但

它相邻的一个原子成为空位的几率是n_1/N,所以它等待到这个相邻原子成为空位,并跳到此空位上所花费的时间

$$t=\frac{N}{n_1}\tau_1=\frac{1}{\nu_{01}}e^{(u_1+E_1)/k_BT}.$$

13. 自扩散系数的大小与哪些因素有关?

[解 答]

填隙原子机构的自扩散系数与空位机构自扩散系数可统一写成

$$D=\frac{1}{2}\nu_0a^2e^{-\varepsilon/k_BT}=\frac{1}{2}\nu_0a^2e^{-N_0\varepsilon/RT}.$$

可以看出,自扩散系数与原子的振动频率ν_0,晶体结构(晶格常数a),激活能($N_0\varepsilon$)三因素有关.

14. 替位式杂质原子扩散系数比晶体缺陷自扩散系数大的原因是什么?

[解 答]

占据正常晶格位置的替位式杂质原子,它的原子半径和电荷量都或多或少与母体原子半径和电荷量不同. 这种不同就会引起杂质原子附近的晶格发生畸变,使得畸变区出现空位的几率大大增加,进而使得杂质原子跳向空位的等待时间大为减少,加大了杂质原子的扩散速度.

15. 填隙杂质原子扩散系数比晶体缺陷自扩散系数大的原因是什么?

[解 答]

正常晶格位置上的一个原子等待了时间τ后变成填隙原子,又平均花费时间

$$\frac{N}{n_1}\tau_2$$

后才被空位复合重新进入正常晶格位置，其中 τ_2 是填隙原子从一个间隙位置跳到相邻间隙位置所要等待的平均时间. 填隙原子自扩散系数反比于时间

$$t=\tau+\frac{N}{n_1}\tau_2.$$

因为

$$\tau\gg\frac{N}{n_1}\tau_2,$$

所以填隙原子自扩散系数近似反比于 τ. 填隙杂质原子不存在由正常晶格位置变成填隙原子的漫长等待时间 τ，所以填隙杂质原子的扩散系数比母体填隙原子自扩散系数要大得多.

16. 你认为自扩散系数的理论值比实验值小很多的主要原因是什么?

[**解　答**]

目前固体物理教科书对自扩散的分析，是基于点缺陷的模型，这一模型过于简单，与晶体缺陷的实际情况可能有较大差别. 实际晶体中，不仅存在点缺陷，还存在线缺陷和面缺陷，这些尺度更大的缺陷可能对扩散起到重要影响. 也许没有考虑线缺陷和面缺陷对自扩散系数的贡献是理论值比实验值小很多的主要原因.

17. A^+B^- 离子晶体的导电机构有几种?

[**解　答**]

离子晶体导电是离子晶体中的热缺陷在外电场中的定向飘移引起的. A^+B^- 离子晶体中有 4 种缺陷：A^+ 填隙离子，B^- 填隙离子，A^+ 空位，B^- 空位. 也就是说，A^+B^- 离子晶体的导电机构有 4 种. 空位的扩散实际是空位附近离子跳到空位位置，原来离子的

位置变成了空位. A^+B^-离子晶体中,A^+空位附近都是负离子,B^-空位附近都是正离子. 由此可知,A^+空位的移动实际是负离子的移动,B^-空位的移动实际是正离子的移动. 因此,在外电场作用下,A^+填隙离子和B^-空位的漂移方向与外电场方向一致,而B^-填隙离子和A^+空位的漂移方向与外电场方向相反.

习 题

1. 求证在立方密积结构中,最大的间隙原子半径r与母体原子半径R之比为

$$\frac{r}{R}=0.414.$$

[解 答]

对于面心立方结构,如图4.1所示,1原子中心与8原子中心的距离,等于1原子中心与2原子中心的距离. 对于立方密积模

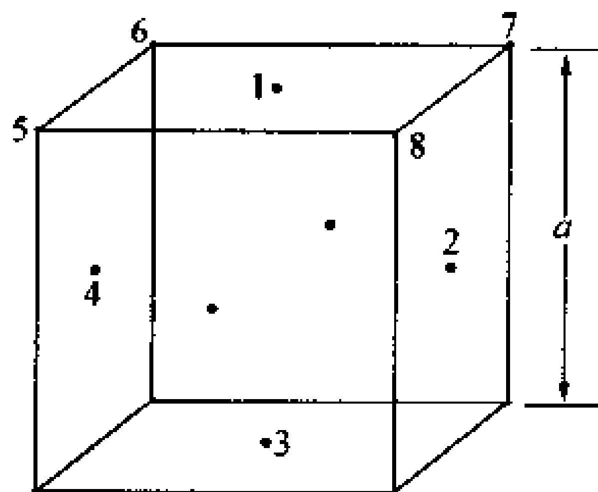


图4.1 面心立方晶胞

型,因为1原子与8原子相切,所以1原子与2原子也相切. 同理,1,2,3,4原子依次相切. 过1,2,3,4原子中心作一剖面,得到图4.2. 1与2间的距离为

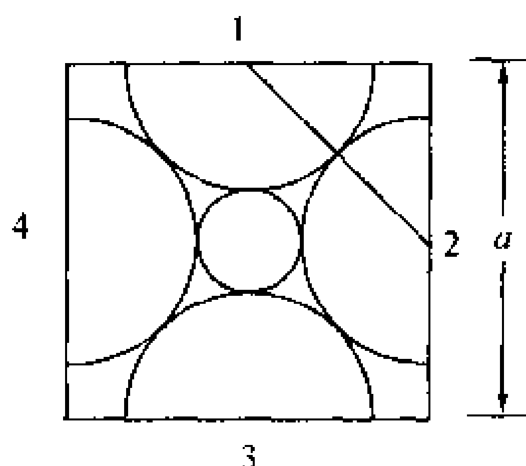


图1.2　通过面心立方晶胞上下左右面心的剖面图

$$2R=\frac{\sqrt{2}}{2}a,$$

即
$$R=\frac{\sqrt{2}}{4}a.$$

与1,2,3,4相切的在1,2,3,4间隙中的小球的半径r由下式决定

$$a=2R+2r,$$

即
$$r=\left(\frac{1}{2}-\frac{\sqrt{2}}{4}\right)a.$$

于是有

$$\frac{r}{R}=\sqrt{2}-1=0.414.$$

2. 假设把一个Na原子从Na晶体中移到表面上所需的能量为1eV,计算室温时肖特基缺陷的相对浓度.

［解　答］

对于肖特基缺陷,在单原子晶体中空位数为

$$n_1=Ne^{-u_1/k_BT}.$$

式中N为原子数,u_1为将一个原子由晶体内的格点移到表面所需

的能量. 取室温时$T=300\text{K}$,得室温时肖特基缺陷的相对浓度

$$\frac{n_1}{N}=e^{-u_1/k_BT}=\exp\left(-\frac{1.60\times10^{-19}}{1.38\times10^{-23}\times300}\right)$$
$$=e^{-38.6}=1.72\times10^{-17}.$$

3. 在上题中,相邻原子向空位迁移时必须越过0.5eV的势垒,设原子的振动频率为10^{12}Hz,试估计室温下空位的扩散系数.计算温度100℃时空位的扩散系数提高百分之几.

[**解 答**]

由《固体物理教程》(4.32)式可知,空位扩散系数的表示式为

$$D_1=\frac{1}{2}a^2\nu_{01}e^{-(u_1+E_1)/k_BT}, \tag{1}$$

式中a为空位跳跃一步所跨的距离,ν_{01}为与空位相邻的原子的振动频率,u_1为形成一个空位所需要的能量,E_1为相邻原子向空位迁移时必须越过的势垒高度. 已知Na晶体是体心立方结构,晶格常数$a'=4.282\text{Å}$,空位每跳一步的距离为$a=\sqrt{3}a'/2$,$\nu_{10}=10^{12}$ Hz,$u_1=1\text{eV}$,$E_1=0.5\text{eV}$ 将上述数据代入(1)式,得到$T=300\text{K}$,373K时空位扩散系数分别为

$$D_1\big|_{300\text{K}}=\frac{1}{2}\times\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\times4.282\times10^{-10}\right)^2\times10^{12}$$
$$\times e^{-1.5\times1.6\times10^{-19}/(1.38\times10^{-23}\times300)}\text{m}^2/\text{s}$$
$$=4.584\times10^{-33}\text{m}^2/\text{s},$$

$$D_1\big|_{373\text{K}}=\frac{1}{2}\times\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\times4.282\times10^{-10}\right)^2\times10^{12}$$
$$\times e^{-1.5\times1.6\times10^{-19}/(1.38\times10^{-23}\times373)}\text{m}^2/\text{s}$$
$$=3.874\times10^{-28}\text{m}^2/\text{s}.$$

于是得到

$$\frac{D_1\big|_{373K}-D_1\big|_{300\text{K}}}{D_1\big|_{300\text{K}}}=8.451\times10^4.$$

从上式可知，温度100 C时空位的扩散系数比室温下空位的扩散系数提高4个数量级.

4. 对于铜，形成一个肖特基缺陷的能量为1.2eV，而形成一个填隙原子所需要的能量约为4eV. 估算接近1300K（铜的熔点）时，两种缺陷浓度的数量级差多少.

［解 答］

根据《固体物理教程》中(4.19)，(4.20)式可知，空位和填隙原子的数目分别为

$$n_1 = Ne^{-u_1/k_BT},$$

$$n_2 = Ne^{-u_2/k_BT}.$$

在第二式中已取间隙位置数等于原子个数N. 由上述两式得单位体积铜中空位和填隙原子的浓度分别为

$$C_1 = n_1 = \frac{N_0\rho}{m}e^{-u_1/k_BT},$$

$$C_2 = n_2 = \frac{N_0\rho}{m}e^{-u_2/k_BT}.$$

式中m为摩尔质量，ρ为质量密度. 将

$u_1 = 1.2\text{eV} = 1.2\times1.602\times10^{-19}\text{J}$，$u_2 = 4\text{eV} = 4\times1.602\times10^{-19}\text{J}$，

$m = 63.54\times10^{-3}\text{kg/mol}$，　$N_0 = 6.022\times10^{23}/\text{mol}$，

$\rho = 8.92\times10^3\text{kg/m}^3$，　$T = 1300\text{K}$，

$k_B = 1.381\times10^{-23}\text{J/K}$.

代入C_1和C_2得

$$C_1 = \frac{6.022\times10^{23}\times8.92\times10^3}{63.54\times10^{-3}}e^{-1.2\times1.602\times10^{-19}/(1.381\times10^{-23}\times1300)}\text{m}^{-3}$$

$$= 8.454\times10^{28}\times e^{-10.708}\text{m}^{-3} = 1.891\times10^{24}\text{m}^{-3},$$

$$C_2 = \frac{6.022\times10^{23}\times8.92\times10^3}{63.54\times10^{-3}}e^{-4\times1.602\times10^{-19}/(1.381\times10^{-23}\times1300)}\text{m}^{-3}$$

$$= 8.454\times10^{28}\times e^{-35.69}\text{m}^{-3} = 2.674\times10^{13}\text{m}^{-3}.$$

从以上两式可以看出,接近1300K(铜的熔点)时,肖特基缺陷和填隙原子缺陷浓度相差11个数量级.

5. 在离子晶体中,由于电中性的要求,肖特基缺陷都成对地产生,令 n 代表正负离子空位的对数,E 是形成一对肖特基缺陷所需要的能量,N 为整个离子晶体中正负离子对的数目,证明

$$n=Ne^{-E/2k_BT}.$$

[解 答]

由 N 个正离子中取出 n 个正离子形成 n 个空位的可能方式数为

$$W_1=\frac{N!}{(N-n)!\ n!}.$$

同样,由 N 个负离子中取出 n 个负离子形成 n 个空位的可能方式数也为

$$W_2=\frac{N!}{(N-n)!\ n!}.$$

因此,在晶体中形成 n 对正、负离子空位的可能方式数为

$$W=W_1W_2=\left[\frac{N!}{(N-n)!\ n!}\right]^2.$$

与无空位时相比,晶体熵的增量为

$$\Delta S=k_B\ln W=2k_B\ln\frac{N!}{(N-n)!\ n!}.$$

若不考虑空位的出现对离子振动的影响,晶体的自由能

$$F=F_0+nE-T\Delta S=F_0+nE-2k_BT\ln\frac{N!}{(N-n)!\ n!},$$

其中 F_0 是只与晶体体积有关的自由能. 利用平衡条件

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T=0$$

及斯特林公式

$$\ln N! = N\ln N - N \approx N\ln N$$

得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = E - 2k_BT\frac{\partial}{\partial n}[N\ln N - (N-n)\ln(N-n) - n\ln n]$$

$$= E - 2k_BT\ln\frac{N-n}{n} = 0.$$

由此得

$$\frac{n}{N-n} = e^{-E/2k_BT}.$$

由于 $N \gg n$，因此得

$$n = Ne^{-E/2k_BT}.$$

6. 试求有肖特基缺陷后，上题中的体积的相对变化 $\Delta V/V$. V 为无缺陷时的晶体体积.

［解　答］

肖特基缺陷是晶体内部的原子跑到晶体表面上，而使原来的位置变成空位. 也就是说，肖特基缺陷将引起晶体体积的增大. 设每个离子占据体积为 v，则当出现 n 对正、负离子空位时，所增加的体积为

$$\Delta V = 2nv.$$

而晶体原体积为

$$V = 2Nv.$$

由以上两式及上题中的结果

$$n = Ne^{-E/2k_BT}$$

得

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{n}{N} = e^{-E/2k_BT}.$$

7. 设 NaCl 只有肖特基缺陷，在 800℃时用 X 射线衍射测定

NaCl 的离子间距，由此确定的质量密度算得的分子量为58.430，而用化学方法测定的分子量为58.454. 求在800℃时缺陷的相对浓度.

［解　答］

即使在800℃时，晶体中的缺陷数目与正常格点上的原子数目相比也是很少的. 因此，在忽略热膨胀的影响的情况下，用X射线测得的离子间距可视为正常离子间的距离. 设NaCl晶体的离子间距为d，则晶格常数为$2d$，一个晶胞内包含4个NaCl分子. 再设晶体总质量是M，无缺陷时体积为V_0，有缺陷时体积为V，用X射线方法确定的分子质量可表示为

$$\left[\frac{\frac{(2d)^3}{4}}{V}\right]M.$$

用化学方法测得的分子质量可视为真实的分子质量，可表示为

$$\left[\frac{\frac{(2d)^3}{4}}{V_0}\right]M.$$

设用X射线方法和化学方法测定的分子量分别为A'，A，则进一步得

$$\frac{2d^3M}{V}N_0=A',$$

$$\frac{2d^3M}{V_0}N_0=A,$$

其中N_0为阿伏加德罗常数. 由以上两式得

$$\frac{A}{A'}=\frac{V}{V_0}=1+\frac{\Delta V}{V_0}.$$

以

$\frac{n}{N}$表示缺陷的相对浓度，利用上题结果

$$\frac{\Delta V}{V}=\frac{n}{N}$$

得缺陷的相对浓度

$$\frac{n}{N}=\frac{A}{A'}-1=\frac{58.454}{58.430}-1=4.1\times10^{-4}.$$

8. 对下列晶体结构，指出最密原子排列的晶列方向，并求出最小滑移间距.

(1) 体心立方；

(2) 面心立方.

[**解　答**]

(1) 体心立方晶系原胞坐标系中的晶面族$(h_1h_2h_3)$的面间距

$$d_{h_1h_2h_3}=\frac{a}{\sqrt{(h_2+h_3)^2+(h_3+h_1)^2+(h_1+h_2)^2}}.$$

可以看出，面间距最大的晶面族是{001}. 将该晶面指数代入《固体物理教程》(1.32)式，得到该晶面族对应的密勒指数为{110}. 面间距最大的晶面上的格点最密，所以，密勒指数{110}晶面族是格点最密的面. 面间距大的晶面间的结合力小，所以格点最密的面便是滑移面. 最密的线一定分布在格点最密的面上. 由图4.3虚线标出的(110)晶面容易算出，最密的线上格点的周期为

$$\frac{\sqrt{3}a}{2}.$$

具有简单晶格的晶体滑移时，是一个晶格周期一个晶格周期的一步步滑移. 因此，最小滑移间距为

$$\frac{\sqrt{3}a}{2}.$$

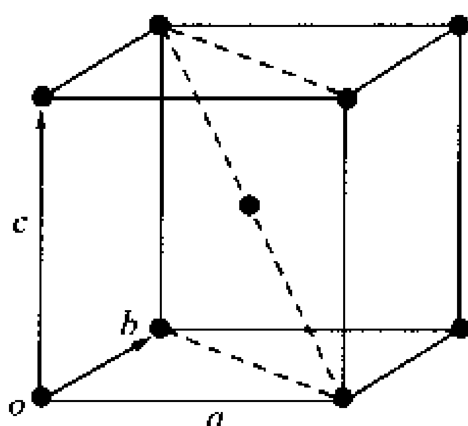


图 4.3　体心立方晶胞

(2) 面心立方晶系原胞坐标系中的晶面族$(h_1h_2h_3)$的面间距

$$d_{h_1h_2h_3}=\frac{a}{\sqrt{(-h_1+h_2+h_3)^2+(h_1-h_2+h_3)^2+(h_1+h_2-h_3)^2}}.$$

可以看出,面间距最大的晶面族是{111}. 由第一章第15题可知,对于面心立方晶体,晶面指数$(h_1h_2h_3)$与晶面指数(hkl)的转换关系为

$$(hkl)=\frac{1}{p}\{(-h_1+h_2+h_3)(h_1-h_2+h_3)(h_1+h_2-h_3)\}.$$

将晶面指数{111}代入上式,得到该晶面族对应的密勒指数也为{111}. 面间距最大的晶面上的格点最密,所以,密勒指数{111}晶面族是格点最密的面,即{111}晶面族是滑移面. 格点最密的线一定分布在格点最密的面上. 由图4.4 虚线标出的(111)晶面上的格点容易算出,最密的线上格点的周期为

$$\frac{\sqrt{2}a}{2}.$$

具有简单晶格的晶体滑移时,是一个晶格周期一个晶格周期的一步步滑移. 因此,最小滑移间距为

$$\frac{\sqrt{2}a}{2}.$$

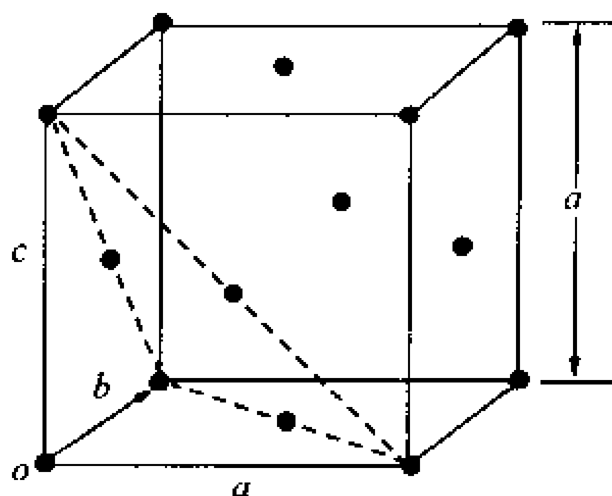


图4.4 面心立方晶胞

9. 铜是面心立方结构，原子量设为W，绝对零度时晶格常数为a，设热缺陷全为肖特基缺陷，测得铜在温度T下的质量密度为ρ，或者测定出体膨胀系数为β，求形成一个肖特基缺陷所需要的能量.

［解　答］

肖特基缺陷都跑到晶体表面上，使晶体体积增大. 设温度为T时的肖特基缺陷数目为n_1，铜原子总数为N，绝对零度时铜的体积为V_0，温度为T时的体积为V，利用第6题的结果，则有

$$\frac{V-V_0}{V_0}=\frac{n_1}{N}=\mathrm{e}^{-u_1/k_BT}.$$

由热膨胀知识可知

$$V=V_0(1+\beta T)=\frac{Na^3}{4}(1+\beta T).$$

由以上两式得

$$u_1=-k_BT\ln\beta T. \tag{1}$$

再从

$$\rho V=NW\mu,\ \mu\text{是原子质量单位},$$

又得

$$V=\frac{NW\mu}{\rho}.$$

由以上诸式可得

$$\frac{\frac{NW\mu}{\rho}-\frac{Na^3}{4}}{\frac{Na^3}{4}}=\left(\frac{4W\mu}{\rho a^3}-1\right)=e^{-u_1/k_BT}.$$

于是，形成一个肖特基缺陷所需要的能量又可表示为

$$u_1=-k_BT\ln\left(\frac{4W\mu}{\rho a^3}-1\right). \tag{2}$$

其实(1)与(2)式是统一的. 设绝对零度时铜的质量密度为ρ_0，由

$$NW\mu=\rho V=\rho_0V_0=\rho_0\left(\frac{V}{1+\beta T}\right)=\left(\frac{\rho_0}{1+\beta T}\right)V$$

得

$$\rho=\frac{\rho_0}{1+\beta T}.$$

由于铜是面心立方结构，一个晶胞内包含4个铜原子，所以

$$\frac{4W\mu}{\rho a^3}=\frac{1}{\rho}\left(\frac{4W\mu}{a^3}\right)=\frac{1}{\rho}(\rho_0)=1+\beta T.$$

将上式代入(2)式得

$$u_1=-kT\ln\beta T.$$

也就是说，若能断定晶体只有肖特基缺陷，只要测得晶体在温度T下的质量密度ρ，或者测定出晶体的体膨胀系数为β，均可求出形成一个肖特基缺陷所需要的能量.

10. 有一简单晶格的晶体，原子在间隙位置上的能量比在格点上高出1eV，试求有千分之一的原子变成间隙原子时的温度.

［解　答］

将间隙位置数、格点数及原子数三者视为近似相等，并设为 N. 在 N 个格点中形成 n 个空位的可能方式数为

$$W_1=\frac{N!}{(N-n)!\ n!}.$$

n 个填隙原子在 N 个间隙位置上排列的可能方式数为

$$W_2=\frac{N!}{(N-n)!\ n!}.$$

因此同时形成 n 个空位和 n 个填隙原子的可能方式数为

$$W=W_1W_2=\left[\frac{N!}{(N-n)!\ n!}\right]^2.$$

由此导致的晶体的熵的增加量为

$$\Delta S=k_B\ln W=2k_B\ln\frac{N!}{(N-n)!\ n!}.$$

晶体的自由能

$$F=F_0+nu-T\Delta S=F_0+nu-2k_BT\ln\frac{N!}{(N-n)!\ n!}.$$

式中 F_0 是只与晶体体积有关的自由能，u 表示原子位于间隙位置比在正常格点处高出的能量. 利用平衡条件

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T=0$$

及斯特林公式

$$\ln N!=N\ln N-N\approx N\ln N$$

得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T=u-2k_BT\ln\frac{N-n}{n}=0.$$

于是有

$$\frac{n}{N-n}=e^{-u/2k_BT}.$$

由于实际上 $N\gg n$，因此

$$\frac{n}{N}\approx e^{-u/2k_BT}.$$

从而得

$$T\approx\frac{u}{2k_B}\frac{1}{\ln(N/n)}.$$

将

$u=1\text{eV}=1.602\times10^{-19}\text{J}$，$k_B=1.381\times10^{-23}\text{J/K}$，$n=10^{-3}N$，

代入上式得

$$T\approx840\text{K}.$$

11. A^+B^-型离子晶体，只有正负离子空位和A^+填隙离子三种热缺陷. 负电性的正离子空位，其电荷是由负离子空位的正电荷抵消，还是由间隙正离子的正电荷抵消，取决于$(u_+^v-u_-^v)\gg k_BT$，或$(u_+^v-u_+^i)\gg k_BT$，其中u_+^v，u_-^v，u_+^i分别为正负离子空位和正填隙离子的形成能，利用电中性条件证明

(1) 当$(u_+^v-u_-^v)\gg k_BT$时，只有肖特基缺陷

$$(n_+^v)_s=(n_-^v)_s=\left[N_+^vN_-^v e^{-(u_+^v+u_-^v)/k_BT}\right]^{1/2}$$

(2) 当$(u_+^v-u_+^i)\gg k_BT$时，只有弗仑克尔缺陷

$$(n_+^v)_f=(n_+^i)_f=\left[N_+^vN_+^i e^{-(u_-^v+u_+^i)/k_BT}\right]^{1/2}.$$

(3) $n_+^v=\left[(n_+^v)_s^2+(n_+^v)_f^2\right]^{1/2}$；

$$n_-^v=\frac{(n_-^v)_s^2}{n_+^v};$$

$$n_+^i=\frac{(n_+^i)_f^2}{n_+^v};$$

[**解　答**]

设N_+^v，N_-^v和N_+^i分别表示正负离子总数和间隙正离子总数，n_+^v，n_-^v和n_+^i分别表示正负离子空位数和正填隙离子数，u_+^v，u_-^v，u_+^i分别为正负离子空位和正填隙离子的形成能，则晶格系统的自由

能为

$$F=F_0+n_+^v u_+^v+n_-^v u_-^v+n_+^i u_+^i$$

$$-k_B T\ln\left[\frac{N_+^v!N_-^v!N_+^i!}{(N_+^v-n_+^v)!n_+^v!(N_-^v-n_-^v)!n_-^v!(N_+^i-n_+^i)!n_+^i!}\right]. \quad (1)$$

其中F_0是只与体积有关的自由能．由电中性条件

$$-qn_+^v+qn_-^v+qn_+^i=0 \quad (2)$$

得

$$n_+^v=n_-^v+n_+^i, \quad (3)$$

其中q是正负离子空位和正填隙离子的等效电荷，这里假定它们的等效电荷都相等．u_+^v，u_-^v，u_+^i既是(1)式的变量，又是(2)式的变量．因此，在求自由能的极小值时应考虑电中性的约束条件．为此，在(2)式左端乘以参量λ，并代入(1)式得

$$F=F_0+n_+^v(u_+^v-\lambda q)+n_-^v(u_-^v+\lambda q)+n_+^i(u_+^i+\lambda q)$$

$$-k_B T\ln\left[\frac{N_+^v!N_-^v!N_+^i!}{(N_+^v-n_+^v)!n_+^v!(N_-^v-n_-^v)!n_-^v!(N_+^i-n_+^i)!n_+^i!}\right]. \quad (4)$$

利用自由能的极小值条件

$$\frac{\partial F}{\partial n_+^v}=0,\ \frac{\partial F}{\partial n_-^v}=0,\ \frac{\partial F}{\partial n_+^i}=0,$$

可得热缺陷数目为

$$n_+^v=N_+^v e^{-(u_+^v-\lambda q)/k_B T}, \quad (5)$$

$$n_+^i=N_+^i e^{-(u_+^i+\lambda q)/k_B T}, \quad (6)$$

$$n_-^v=N_-^v e^{-(u_-^v+\lambda q)/k_B T}. \quad (7)$$

再将以上三式代入(3)式，得

$$e^{\lambda q/k_B T}=\frac{1}{\sqrt{N_+^v}}\left[N_-^v e^{(u_+^v-u_-^v)/k_B T}+N_+^i e^{(u_+^v-u_+^i)/k_B T}\right]^{1/2}.$$

将上式再代入n_+^v的表示式，得

$$n_+^v=N_+^v e^{-u_+^v/k_B T}\left(\frac{1}{\sqrt{N_+^v}}\left[N_-^v e^{(u_+^v-u_-^v)/k_B T}+N_+^i e^{(u_+^v-u_+^i)/k_B T}\right]^{1/2}\right)$$

$$=\left[N_+^v N_-^v e^{-(u_+^v+u_-^v)/k_BT}+N_+^v N_+^i e^{-(u_+^v+u_+^i)/k_BT}\right]^{1/2}. \tag{8}$$

(1) 从(8)式可以看出,当$(u_+^v-u_-^v)\gg k_BT$时,

$$n_+^v\approx\left[N_+^v N_-^v e^{-(u_+^v+u_-^v)/k_BT}\right]^{1/2}. \tag{9}$$

(9)式说明,当$(u_+^v-u_-^v)\gg k_BT$时,填隙离子的数目可以忽略.也就是说,在晶体中可近似认为只有肖特基缺陷.(9)式中$(u_+^v+u_-^v)$便是形成一对正负离子空位缺陷所需的能量,n_+^v便是肖特基缺陷中的正离子的空位数目.由于正负离子的空位数目相等,所以,在只有肖特基缺陷情况下

$$(n_+^v)_s=(n_-^v)_s=\left[N_+^v N_-^v e^{-(u_+^v+u_-^v)/k_BT}\right]^{1/2}.$$

(2) 从(8)式还可以看出,当$(u_+^v-u_+^i)\gg k_BT$时,(8)式变成

$$n_+^v=\left[N_+^v N_+^i e^{-(u_+^v+u_+^i)/k_BT}\right]^{1/2}. \tag{10}$$

(10)式表明,当$(u_+^v-u_-^v)\gg k_BT$时,负离子空位的数目可以忽略.也就是说,在晶体中可近似认为只有正离子的弗仑克尔缺陷.(10)式中$(u_+^v+u_+^i)$便是正常格点上的一个正离子跳到间隙位置所需的能量,n_+^v便是弗仑克尔缺陷中的正离子的空位数目.对弗仑克尔缺陷,空位数等于填隙离子数,所以

$$(n_+^v)_f=(n_+^i)_f=\left[N_+^v N_+^i e^{-(u_+^v+u_+^i)/k_BT}\right]^{1/2}.$$

(3) 在一般情况下,(8)式化成

$$\begin{aligned}n_+^v&=\left[N_+^v N_-^v e^{-(u_+^v+u_-^v)/k_BT}+N_+^v N_+^i e^{-(u_+^v+u_+^i)/k_BT}\right]^{1/2}\\&=\left[(n_+^v)_s^2+(n_+^v)_f^2\right]^{1/2}.\end{aligned}$$

由(5)式与(7)式的乘积得

$$n_+^v\cdot n_-^v=N_+^v N_-^v e^{-(u_+^v+u_-^v)/k_BT}=(n_-^v)_s^2,$$

即

$$n_-^v=\frac{(n_-^v)_s^2}{n_+^v}.$$

由(5)式与(6)式的乘积得

$$n_+^v\cdot n_+^i=N_+^v N_+^i e^{-(u_+^v+u_+^i)/k_BT}=(n_+^i)_f^2,$$

即
$$n'_+ = \frac{(n'_+)^2_f}{n^v_+}.$$

12. 若计及缺陷对最近邻离子振动频率的影响，采用爱因斯坦模型，求高温时离子晶体中成对出现的肖特基缺陷对的数目，设任一离子有 m 个最近邻，与空位相邻离子的振动频率都相同.

［解　答］

设晶体中共有 N 对正、负离子，n 对正、负离子空位，形成一对缺陷所需能量为 E. 由第5题的有关结果知，当不考虑空位对离子振动的影响时，晶体的自由能

$$F_1 = F_0 + nE - 2k_BT\ln\frac{N!}{(N-n)!\ n!}.$$

此外，由《固体物理教程》(3.152)式可知，在高温条件下，晶体原子的振动对自由能的贡献为

$$F_2 = k_BT\sum_{i=1}^{6N}\ln(1 - e^{-\hbar\omega_i/k_BT}).$$

若采用爱因斯坦模型，则各振动频率相同. 再考虑到在高温时有

$$1 - e^{-\hbar\omega/k_BT} = \frac{\hbar\omega}{k_BT},$$

可得

$$k_BT\sum_{i=i}^{6N}\ln(1 - e^{-\hbar\omega_i/k_BT}) = 6Nk_BT\ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_BT})$$
$$= 6Nk_BT\ln\frac{\hbar\omega}{k_BT}.$$

根据题意，可设空位使最近邻的 m 个离子的振动频率从 ω 变为 ω'，在整个晶体中共有 $2nm$ 个离子振动频率为 ω'，其他 $2N-2nm$ 个离子的振动频率仍为 ω，频率的不同引起的自由能的变化为

$$\Delta F_2 = \left[6nmk_BT\ln\frac{\hbar\omega'}{k_BT} + 3(2N-2nm)k_BT\ln\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right] - 6Nk_BT\ln\frac{\hbar\omega}{k_BT}$$

$$=6nmk_BT\ln\frac{\omega'}{\omega}.$$

由以上诸式得晶体总的自由能

$$F=F_1+F_2+\Delta F_2$$

$$=F_0+nE-2k_BT\ln\frac{N!}{(N-n)!\,n!}+6Nk_BT\ln\frac{\hbar\omega}{k_BT}+6nmk_BT\ln\frac{\omega'}{\omega}.$$

根据平衡条件

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T=0,$$

并应用斯特林公式$\ln N!=N\ln N$,得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T=E+k_BT\ln\left[\left(\frac{n}{N-n}\right)^2\left(\frac{\omega'}{\omega}\right)^{6m}\right]=0,$$

即
$$\frac{n}{N-n}=\left(\frac{\omega}{\omega'}\right)^{3m}\mathrm{e}^{-E/2k_BT}.$$

由于实际上$N\gg n$,于是

$$n=N\left(\frac{\omega}{\omega'}\right)^{3m}\mathrm{e}^{-E/2k_BT}.$$

13. 对单原子晶体,在通常温度下,肖特基缺陷数目与最近邻原子的振动频率的改变有关,试用爱因斯坦模型,证明平衡时肖特基缺陷数目

$$n=N\mathrm{e}^{-u_1/k_BT}\left(\frac{1-\mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_BT}}{1-\mathrm{e}^{-\hbar\bar{\omega}/k_BT}}\right)^{3m},$$

并讨论$T\gg\Theta_E$和$T\ll\Theta_E$的极限情况,其中u_1是肖特基缺陷形成能,m是空位的最近邻原子数,ω和$\bar{\omega}$为最近邻无空位和有空位时原子的振动频率.

[**解　答**]

设含有N个原子的简单晶体中,存在n个空位,当原子振动频率不变时,晶体的自由能为

$$F_1 = F_0 + nu_1 - T\Delta S = F_0 + nu_1 - k_B T \ln \frac{N!}{(N-n)!\ n!}.$$

按照爱因斯坦模型,有空位缺陷时晶体原子的振动对自由能的贡献为

$$F_2 = 3(N-nm)k_B T\left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} + \ln(1-e^{-\hbar\omega/k_B T})\right]$$
$$+3nmk_B T\left[\frac{\hbar\bar{\omega}}{2k_B T} + \ln(1-e^{-\hbar\bar{\omega}/k_B T})\right].$$

根据平衡条件

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = \left[\frac{\partial(F_1+F_2)}{\partial n}\right]_T = 0,$$

并应用斯特林公式$\ln N! = N\ln N$,得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T = u_1 + k_B T \ln\frac{n}{N-n} + 3m\hbar\left(\frac{\bar{\omega}-\omega}{2}\right) + 3mk_B T \ln\frac{1-e^{-\hbar\bar{\omega}/k_B T}}{1-e^{-\hbar\omega/k_B T}} = 0.$$

能量u_1比声子能量$\hbar\omega$或$\hbar\bar{\omega}$大得多,将上式中

$$3m\hbar\left(\frac{\bar{\omega}-\omega}{2}\right)$$

忽略掉,则有

$$\frac{n}{N-n} = e^{-u_1/k_B T}\left(\frac{1-e^{-\hbar\omega/k_B T}}{1-e^{-\hbar\bar{\omega}/k_B T}}\right)^{3m}.$$

由$N \gg n$,得

$$n = Ne^{-u_1/k_B T}\left(\frac{1-e^{-\hbar\omega/k_B T}}{1-e^{-\hbar\bar{\omega}/k_B T}}\right)^{3m}.$$

引进爱因斯坦温度

$$\Theta_E = \frac{\hbar\omega}{k_B},$$

在高温时,即$T \gg \Theta_E$时,有

$$1-e^{-\hbar\omega/k_B T} \approx \frac{\hbar\omega}{k_B T},\quad 1-e^{-\hbar\bar{\omega}/k_B T} \approx \frac{\hbar\bar{\omega}}{k_B T}.$$

于是

$$n=N\left(\frac{\omega}{\bar{\omega}}\right)^{3m}\mathrm{e}^{-u_1/k_BT}.$$

由于$\bar{\omega}<\omega$,因此上式表明高温下空位更容易形成.

在低温情况下,即$T\ll\Theta_E$时,有

$$\frac{1-\mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_BT}}{1-\mathrm{e}^{-\hbar\bar{\omega}/k_BT}}\approx 1,$$

于是

$$n=N\mathrm{e}^{-u_1/k_BT}.$$

此式表明,低温下不仅缺陷数目少,而且空位附近的原子与正常格点上的原子的频率偏差对空位浓度的影响可以忽略.

14. 若计及缺陷对最近邻m个原子的影响,采用爱因斯坦模型,求出高温时晶体中的弗仑克尔缺陷数目,设空位最近邻的原子的频率变为ω_1,填隙原子最近邻的原子的频率变为ω_2.

［**解　答**］

设晶体中的原子数和间隙位置数分别为N与N',当没有缺陷时,若采用爱因斯坦模型,则高温时晶格热振动的自由能为

$$F_2=3Nk_BT\ln(1-\mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_BT}).$$

如果晶体中存在n个弗仑克尔缺陷,则它们存在的可能排列方式数为

$$W=\frac{N!\ N'!}{(N-n)!\ (N'-n)!\ (n!)^2}.$$

设形成一个弗仑克尔缺陷需要的能量为u,由此得原子振动频率不变时晶体自由能的改变为

$$\Delta F=nu-k_BT\ln W.$$

若空位最近邻的原子的频率变为ω_1,填隙原子最近邻的原子的频率变为ω_2,则在高温时,原子振动引起自由能的改变为

$$\Delta F'=3(N-2nm)k_BT\ln(1-\mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_BT})+3nmk_BT\ln(1-\mathrm{e}^{-\hbar\omega_1/k_BT})$$
$$+3nmk_BT\ln(1-\mathrm{e}^{-\hbar\omega_2/k_BT})-3Nk_BT\ln(1-\mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_BT})$$

$$=3nmk_BT\ln\frac{(1-e^{-\hbar\omega_1/k_BT})(1-e^{-\hbar\omega_2/k_BT})}{(1-e^{-\hbar\omega/k_BT})^2}.$$

晶体总的自由能成为

$$F=F_0+nu-k_BT\ln\left[\frac{N!\ N'!}{(N-n)!\ (N'-n)!\ (n!)^2}\right]$$

$$+3Nk_BT\ln(1-e^{-\hbar\omega/k_BT})+3nmk_BT\ln\frac{(1-e^{-\hbar\omega_1/k_BT})(1-e^{-\hbar\omega_2/k_BT})}{(1-e^{-\hbar\omega/k_BT})^2}.$$

在高温时，$(\hbar\omega/k_BT)\ll1$，$(\hbar\omega_1/k_BT)\ll1$，$(\hbar\omega_2/k_BT)\ll1$，由此得

$$1-e^{-\hbar\omega/k_BT}\approx\frac{\hbar\omega}{k_BT},$$

$$1-e^{-\hbar\omega_1/k_BT}\approx\frac{\hbar\omega_1}{k_BT},$$

$$1-e^{-\hbar\omega_2/k_BT}\approx\frac{\hbar\omega_2}{k_BT}.$$

再利用斯特林公式$\ln N!=N\ln N$，得到

$$F=F_0+nu$$

$$-k_BT[N\ln N+N'\ln N'-(N-n)\ln(N-n)-(N'-n)\ln(N'-n)$$

$$-2n\ln n]+3Nk_BT\ln\frac{\hbar\omega}{k_BT}+3nmk_BT\ln\frac{\omega_1\omega_2}{\omega^2}.$$

代入平衡条件

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_T=0,$$

得

$$u+k_BT\ln\left[\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)}\right]+3mk_BT\ln\frac{\omega_1\omega_2}{\omega^2}=0.$$

由上式得

$$\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)}=\left(\frac{\omega^2}{\omega_1\omega_2}\right)^{3m}e^{-u/k_BT}.$$

由于$N,N'\gg n$，因此

$$n=\sqrt{NN'}\left(\frac{\omega^2}{\omega_1\omega_2}\right)^{3m/2}e^{-u/2k_BT}.$$

第五章　晶体中电子能带理论

思　考　题

1. 将布洛赫函数中的调制因子$u_k(\boldsymbol{r})$展成付里叶级数，对于近自由电子，当电子波矢远离和在布里渊区边界上两种情况下，此级数有何特点？在紧束缚模型下，此级数又有什么特点？

［**解　答**］

由布洛赫定理可知，晶体中电子的波函数

$$\psi_k(\boldsymbol{r})=\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}u_k(\boldsymbol{r}),$$

对比《固体物理教程》(5.1)和(5.39)式可得

$$u_k(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}}\sum_m a(\boldsymbol{K}_m)\mathrm{e}^{i\boldsymbol{K}_m\cdot\boldsymbol{r}}.$$

对于近自由电子，当电子波矢远离布里渊区边界时，它的行为与自由电子近似，$u_k(\boldsymbol{r})$近似一常数. 因此，$u_k(\boldsymbol{r})$的展开式中，除了$a(0)$外，其他项可忽略.

当电子波矢落在与倒格矢$\boldsymbol{K}_n$正交的布里渊区边界时，与布里渊区边界平行的晶面族对布洛赫波产生了强烈的反射，$u_k(\boldsymbol{r})$展开式中，除了$a(0)$和$a(\boldsymbol{K}_n)$两项外，其他项可忽略.

在紧束缚模型下，电子在格点$\boldsymbol{R}_n$附近的几率$|\psi_k(\boldsymbol{r})|^2$大，偏离格点$\boldsymbol{R}_n$的几率$|\psi_k(\boldsymbol{r})|^2$小. 对于这样的波函数，其付里叶级数的展式包含若干项. 也就是说，紧束缚模型下的布洛赫波函数要

由若干个平面波来构造.

2. 布洛赫函数满足

$$\psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n)=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\psi(\boldsymbol{r}),$$

何以见得上式中$\boldsymbol{k}$具有波矢的意义?

[解 答]

人们总可以把布洛赫函数$\psi(\boldsymbol{r})$展成付里叶级数

$$\psi(\boldsymbol{r})=\sum_h a(\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{K}_h)e^{i(\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{K}_h)\cdot\boldsymbol{r}},$$

其中$\boldsymbol{k}'$是电子的波矢. 将$\psi(\boldsymbol{r})$代入

$$\psi(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n)=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\psi(\boldsymbol{r}),$$

得到

$$e^{i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{R}_n}=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}.$$

其中利用了$\boldsymbol{K}_h\cdot\boldsymbol{R}_n=2p\pi$($p$是整数),由上式可知,$\boldsymbol{k}=\boldsymbol{k}'$,即$\boldsymbol{k}$具有波矢的意义.

3. 波矢空间与倒格空间有何关系?为什么说波矢空间内的状态点是准连续的?

[解 答]

波矢空间与倒格空间处于统一空间,倒格空间的基矢分别为$\boldsymbol{b}_1,\boldsymbol{b}_2,\boldsymbol{b}_3$,而波矢空间的基矢分别为,$\boldsymbol{b}_1/N_1,\boldsymbol{b}_2/N_2,\boldsymbol{b}_3/N_3$;$N_1,N_2,N_3$分别是沿正格子基矢$\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$方向晶体的原胞数目.

倒格空间中一个倒格点对应的体积为

$$\boldsymbol{b}_1\cdot(\boldsymbol{b}_2\times\boldsymbol{b}_3)=\boldsymbol{\Omega}^*,$$

波矢空间中一个波矢点对应的体积为

$$\frac{\boldsymbol{b}_1}{N_1}\cdot\left(\frac{\boldsymbol{b}_2}{N_2}\times\frac{\boldsymbol{b}_3}{N_3}\right)=\frac{\boldsymbol{\Omega}^*}{N},$$

即波矢空间中一个波矢点对应的体积,是倒格空间中一个倒格点

对应的体积的$1/N$. 由于N是晶体的原胞数目,数目巨大,所以一个波矢点对应的体积与一个倒格点对应的体积相比是极其微小的. 也就是说,波矢点在倒格空间看是极其稠密的. 因此,在波矢空间内作求和处理时,可把波矢空间内的状态点看成是准连续的.

4. 与布里渊区边界平行的晶面族对什么状态的电子具有强烈的散射作用?

[解　答]

当电子的波矢$\boldsymbol{k}$满足关系式

$$\boldsymbol{K}_n \cdot \left(\boldsymbol{k}+\frac{\boldsymbol{K}_n}{2}\right)=0$$

时,与布里渊区边界平行且垂直于$\boldsymbol{K}_n$的晶面族对波矢为$\boldsymbol{k}$的电子具有强烈的散射作用. 此时,电子的波矢很大,波矢的末端落在了布里渊区边界上,$\boldsymbol{k}$垂直于布里渊区边界的分量的模等于$|\boldsymbol{K}_n|/2$.

5. 一维周期势函数的付里叶级数

$$V(x) = \sum_n V_n e^{i\frac{2\pi}{a}nx}$$

中,指数函数的形式是由什么条件决定的?

[解　答]

周期势函数$V(x)$付里叶级数的通式为

$$V(x) = \sum_n V_n e^{i\lambda_n x}.$$

上式必须满足势场的周期性,即

$$V(x+a)= \sum_n V_n e^{i\lambda_n(x+a)} = \sum_n V_n e^{i\lambda_n x}(e^{i\lambda_n a})$$

$$=V(x)= \sum_n V_n e^{i\lambda_n x}.$$

显然

$$e^{i\lambda_n a}=1.$$

要满足上式，λ_n 必为倒格矢

$$\lambda_n=\frac{2\pi}{a}n.$$

可见周期势函数$V(x)$的付里叶级数中指数函数的形式是由其周期性决定的.

6. 对近自由电子，当波矢 $\boldsymbol{k}$ 落在三个布里渊区交界上时，问波函数可近似由几个平面波来构成？能量久期方程的行列式是几阶的？

〔解 答〕

设与三个布里渊区边界正交且分别被其平分的倒格矢分别为 $\boldsymbol{K}_1,\boldsymbol{K}_2,\boldsymbol{K}_3$，则 $\boldsymbol{K}_1,\boldsymbol{K}_2,\boldsymbol{K}_3$ 都满足

$$\boldsymbol{K}_n\cdot\left(\boldsymbol{k}+\frac{\boldsymbol{K}_n}{2}\right)=0,\ \boldsymbol{K}_n=\boldsymbol{K}_1,\boldsymbol{K}_2,\boldsymbol{K}_3.$$

波函数展式

$$\psi_k(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N\Omega}}\sum_m a(\boldsymbol{K}_m)\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_m)\cdot\boldsymbol{r}}$$

中，除了含有$a(0),a(\boldsymbol{K}_1),a(\boldsymbol{K}_2),a(\boldsymbol{K}_3)$的项外，其他项都可忽略，波函数可近似为

$$\psi_k(\boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N\Omega}}\left[a(0)\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}+a(\boldsymbol{K}_1)\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_1)\cdot\boldsymbol{r}}+a(\boldsymbol{K}_2)\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_2)\cdot\boldsymbol{r}}\right.$$
$$\left.+a(\boldsymbol{K}_3)\mathrm{e}^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_3)\cdot\boldsymbol{r}}\right].$$

由《固体物理教程》的(5.40)式，可得

$$\left[\frac{\hbar^2k^2}{2m}-E(\boldsymbol{k})\right]a(0)+V(-\boldsymbol{K}_1)a(\boldsymbol{K}_1)+V(-\boldsymbol{K}_2)a(\boldsymbol{K}_2)$$
$$+V(-\boldsymbol{K}_3)a(\boldsymbol{K}_3)=0,$$

$$V(\boldsymbol{K}_1)a(0)+\left[\frac{\hbar^2k^2}{2m}-E(\boldsymbol{k})\right]a(\boldsymbol{K}_1)+V(\boldsymbol{K}_1-\boldsymbol{K}_2)a(\boldsymbol{K}_2)$$
$$+V(\boldsymbol{K}_1-\boldsymbol{K}_3)a(\boldsymbol{K}_3)=0,$$

$$V(\boldsymbol{K}_2)a(0)+V(\boldsymbol{K}_2-\boldsymbol{K}_1)a(\boldsymbol{K}_1)+\left[\frac{\hbar^2k^2}{2m}-E(\boldsymbol{k})\right]a(\boldsymbol{K}_2)$$

$$+V(\boldsymbol{K}_2-\boldsymbol{K}_3)a(\boldsymbol{K}_3)=0,$$

$$V(\boldsymbol{K}_3)a(0)+V(\boldsymbol{K}_3-\boldsymbol{K}_1)a(\boldsymbol{K}_1)+V(\boldsymbol{K}_3-\boldsymbol{K}_2)a(\boldsymbol{K}_2)$$

$$+\left[\frac{\hbar^2k^2}{2m}-E(\boldsymbol{k})\right]a(\boldsymbol{K}_3)=0.$$

由 $a(0)$, $a(\boldsymbol{K}_1)$, $a(\boldsymbol{K}_2)$, $a(\boldsymbol{K}_3)$ 的系数行列式的值

$$\begin{vmatrix} \left[\frac{\hbar^2k^2}{2m}-E(\boldsymbol{k})\right] & V(-\boldsymbol{K}_1) & V(-\boldsymbol{K}_2) & V(-\boldsymbol{K}_3) \\ V(\boldsymbol{K}_1) & \left[\frac{\hbar^2k^2}{2m}-E(\boldsymbol{k})\right] & V(\boldsymbol{K}_1-\boldsymbol{K}_2) & V(\boldsymbol{K}_1-\boldsymbol{K}_3) \\ V(\boldsymbol{K}_2) & V(\boldsymbol{K}_2-\boldsymbol{K}_1) & \left[\frac{\hbar^2k^2}{2m}-E(\boldsymbol{k})\right] & V(\boldsymbol{K}_2-\boldsymbol{K}_3) \\ V(\boldsymbol{K}_3) & V(\boldsymbol{K}_3-\boldsymbol{K}_1) & V(\boldsymbol{K}_3-\boldsymbol{K}_2) & \left[\frac{\hbar^2k^2}{2m}-E(\boldsymbol{k})\right] \end{vmatrix}$$

$$=0$$

可解出电子的能量. 可见能量久期方程的行列式是四阶的.

7. 在布里渊区边界上电子的能带有何特点?

[**解　答**]

电子的能带依赖于波矢的方向,在任一方向上,在布里渊区边界上,近自由电子的能带一般会出现禁带. 若电于所处的边界与倒格矢 $\boldsymbol{K}_n$ 正交,边界是 $\boldsymbol{K}_n$ 的中垂面,则禁带的宽度 $E_g=2|V(\boldsymbol{K}_n)|$, $V(\boldsymbol{K}_n)$ 是周期势场的付里叶级数的系数.

不论何种电子,在布里渊区边界上,其等能面在垂直于布里渊区边界的方向上的斜率为零,即电子的等能面与布里渊区边界正交.

8. 当电子的波矢落在布里渊区边界上时,其有效质量何以与

真实质量有显著差别?

[解　答]

晶体中的电子除受外场力的作用外,还和晶格相互作用. 设外场力为$\boldsymbol{F}$,晶格对电子的作用力为$\boldsymbol{F}_l$,电子的加速度为

$$a=\frac{1}{m}(\boldsymbol{F}+\boldsymbol{F}_l).$$

但$\boldsymbol{F}_l$的具体形式是难以得知的. 要使上式中不显含$\boldsymbol{F}_l$,又要保持上式左右恒等,则只有

$$a=\frac{1}{m^*}\boldsymbol{F}.$$

显然,晶格对电子的作用越弱,有效质量m^*与真实质量m的差别就越小. 相反,晶格对电子的作用越强,有效质量m^*与真实质量m的差别就越大. 当电子的波矢落在布里渊区边界上时,与布里渊区边界平行的晶面族对电子的散射作用最强烈. 在晶面族的反射方向上,各格点的散射波相位相同,迭加形成很强的反射波. 正因为在布里渊区边界上的电子与晶格的作用很强,所以其有效质量与真实质量有显著差别.

9. 带顶和带底的电子与晶格的作用各有什么特点?

[解　答]

由《固体物理教程》的(5.88)和(5.89)两式得

$$\frac{\boldsymbol{F}}{m^*}=\frac{\boldsymbol{F}}{m}+\frac{\boldsymbol{F}_l}{m}.$$

将上式分子变成能量的增量形式,得

$$\frac{\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{v}\mathrm{d}t}{m^*}=\frac{\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{v}\mathrm{d}t}{m}+\frac{\boldsymbol{F}_l\cdot\boldsymbol{v}\mathrm{d}t}{m}.$$

从能量的转换角度看,上式可表述为

$$\frac{(\mathrm{d}E)_{\text{外场力对电子作的功}}}{m^*}=\frac{(\mathrm{d}E)_{\text{外场力对电子作的功}}}{m}+\frac{(\mathrm{d}E)_{\text{晶格对电子作的功}}}{m}.$$

由于能带顶是能带的极大值，

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}<0,$$

所以有效质量

$$m^*=\frac{\hbar^2}{\dfrac{\partial^2 E}{\partial k^2}}<0.$$

说明此时晶格对电子作负功，即电子要供给晶格能量，而且电子供给晶格的能量大于外场力对电子作的功．而能带底是该能带的极小值，

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}>0,$$

所以电子的有效质量

$$m^*=\frac{\hbar^2}{\dfrac{\partial^2 E}{\partial k^2}}>0.$$

若晶格对电子作正功，则$m^*<m$.

10．电子的有效质量m^*变为∞的物理意义是什么？

［解　答］

仍然从能量的角度讨论之．电子能量的变化

$$\frac{(\mathrm{d}E)_{\text{外场力对电子作的功}}}{m^*}=\frac{(\mathrm{d}E)_{\text{外场力对电子作的功}}}{m}+\frac{(\mathrm{d}E)_{\text{晶格对电子作的功}}}{m}$$

$$=\frac{1}{m}\left[(\mathrm{d}E)_{\text{外场力对电子作的功}}-(\mathrm{d}E)_{\text{电子对晶格作的功}}\right].$$

从上式可以看出，当电子从外场力获得的能量又都输送给了晶格时，电子的有效质量m^*变为∞．此时电子的加速度

$$a=\frac{1}{m^*}F=0,$$

即电子的平均速度是一常量．或者说，此时外场力与晶格作用力

大小相等,方向相反.

11. 万尼尔函数可用孤立原子波函数来近似的根据是什么?

[解　答]

由《固体物理教程》(5.53)式可知,万尼尔函数可表示为

$$W_a(\boldsymbol{R}_n,\ \boldsymbol{r})=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{k}}\psi_a(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n).$$

紧束缚模型适用于原子间距较大的晶体. 在这类晶体中的电子有两大特点:① 电子被束缚在原子附近的几率大,在原子附近它的行为同在孤立原子的行为相近,即当 $\boldsymbol{r}\to\boldsymbol{R}_n$ 时,电子波函数 $\psi_a(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$ 与孤立原子波函数 $\varphi_a^{at}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$ 相近. ② 它远离原子的几率很小,即 $\boldsymbol{r}$ 偏离 $\boldsymbol{R}_n$ 较大时,$|\psi_a(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)|^2$ 很小. 考虑到 $\boldsymbol{r}$ 偏离 $\boldsymbol{R}_n$ 较大时,$|\varphi_a^{at}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)|^2$ 也很小,所以用 $\varphi_a^{at}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$ 来描述 $\psi_a(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$ 是很合适的. 取

$$\psi_a(\boldsymbol{k},\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)=\mu(\boldsymbol{k})\varphi_a^{at}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n).$$

将上式代入万尼尔函数求和中,再利用万尼尔函数的正交性,可得

$$W_a(\boldsymbol{R}_n,\ \boldsymbol{r})=\varphi_a^{at}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n).$$

也就是说,万尼尔函数可用孤立原子波函数来近似是由紧束缚电子的性质来决定的.

12. 紧束缚模型电子的能量是正值还是负值?

[解　答]

紧束缚模型电子在原子附近的几率大,远离原子的几率很小,在原子附近它的行为同在孤立原子的行为相近. 因此,紧束缚模型电子的能量与在孤立原子中的能量相近. 孤立原子中电子的能量是一负值,所以紧束缚模型电子的能量是负值. s 态电子能量表达式

$$E_s(\boldsymbol{k}) = E_s^{at} - C_s - J_s \sum_n e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}$$

即是例证. 其中孤立原子中电子的能量 E_s^{at} 是主项，是一负值，$-C_s$和$-J_s$ 是小量，也是负值.

13. 紧束缚模型下，内层电子的能带与外层电子的能带相比较，哪一个宽？为什么？

[解　答]

以 s 态电子为例. 紧束缚模型电子能带的宽度取决于积分 J_s 的大小，而积分

$$J_s = -\int_{N\Omega} \varphi_s^{at*}(\boldsymbol{r})[V(\boldsymbol{r}) - V^{at}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_n)]\varphi_s^{at}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_n)\,d\boldsymbol{r}$$

的大小又取决于$\varphi_s^{at}(\boldsymbol{r})$与相邻格点的$\varphi_s^{at}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$的交迭程度. 紧束缚模型下，内层电子的$\varphi_s^{at}(\boldsymbol{r})$与$\varphi_s^{at}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$交叠程度小，外层电子的$\varphi_s^{at}(\boldsymbol{r})$与$\varphi_s^{at}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_n)$交迭程度大. 因此，紧束缚模型下，内层电子的能带与外层电子的能带相比较，外层电子的能带宽.

14. 等能面在布里渊区边界上与界面垂直截交的物理意义是什么？

[解　答]

将电子的波矢$\boldsymbol{k}$ 分成平行于布里渊区边界的分量$\boldsymbol{k}_{/\!/}$和垂直于布里渊区边界的分量$\boldsymbol{k}_{\perp}$，则由电子的平均速度

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{\hbar}\nabla_k E(\boldsymbol{k})$$

得到

$$v_{/\!/} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k_{/\!/}},$$

$$v_{\perp} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k_{\perp}}.$$

等能面在布里渊区边界上与界面垂直截交，则在布里渊区边界上恒有$\partial E/\partial k_{\perp}=0$，即垂直于界面的速度分量$v_{\perp}$为零．垂直于界面的速度分量为零，是晶格对电子产生布拉格反射的结果．在垂直于界面的方向上，电子的入射波分量与晶格的反射波分量干涉形成了驻波．

15. 在磁场作用下，电子的能态密度出现峰值，电子系统的总能量会出现峰值吗？

［**解　答**］

由《固体物理教程》(5.111)式可求出电子系统的总能量

$$U=\int_0^{E_F}EN(E)\mathrm{d}E=\sum_{n=0}^{l}\int_0^{E_F}\frac{aE\mathrm{d}E}{[E-b_n]^{1/2}}$$

$$=\sum_{n=0}^{l}\left\{\frac{2}{3}a[E_F-b_n]^{3/2}-\frac{2}{3}a(b_n)^{3/2}\right\}$$

$$+\sum_{n=0}^{l}\left\{2ab_n\sqrt{E_F-b_n}-2a(b_n)^{3/2}\right\},$$

其中

$$a=\frac{V_c\hbar\omega_c}{8\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2},\ b_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c,\ \omega_c=\frac{eB}{m}.$$

对系统的总能量求微商$\partial U/\partial B$，其中有一项

$$-\sum_{n=0}^{l}\frac{2ab_n\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar e}{m\sqrt{E_F-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar eB}{m}}}.$$

可见，每当

$$\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar eB}{m}=E_F$$

时，总能量的斜率$\partial U/\partial B$将趋于∞，也即出现峰值．

16. 在磁场作用下，电子能态密度的峰值的周期是什么？简并度Q变小，峰值的周期变大还是变小？

［解　答］

由《固体物理教程》(5.111)式可知，在磁场作用下，电子的能态密度

$$N(E)=\sum_{n=0}^{l}\frac{V_c\hbar\omega_c}{8\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\frac{1}{\sqrt{E-\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c}}.$$

从上式不难看出，能量E分别等于

$$\frac{1}{2}\hbar\omega_c,\ \frac{3}{2}\hbar\omega_c,\ \frac{5}{2}\hbar\omega_c,\cdots,\frac{2l+1}{2}\hbar\omega_c$$

时，能态密度都出现峰值．相邻峰值间的能量差，即峰值的周期为$\hbar\omega_c$.

由(5.109)式可知，简并度

$$Q=\frac{m\omega_c}{2\pi\hbar}L_xL_y.$$

其中L_x和L_y分别是晶体在x方向和y方向的尺寸．因为峰值的周期正比于ω_c，所以简并度Q变小，峰值的周期也变小．

17. 当有电场后，满带中的电子能永远漂移下去吗？

［解　答］

当有电场后，满带中的电子在波矢空间内将永远循环漂移下去，即当电子漂移到布里渊区边界时，它会立即跳到相对的布里渊区边界，始终保持整体能态分布不变．具体理由可参见《固体物理教程》图5.18及其上边的说明．

18. 一维简单晶格中一个能级最多能包含几个电子？

［解　答］

设晶格是由N个格点组成，则一个能带有N个不同的波矢状

态，能容纳 $2N$ 个电子. 由于电子的能带是波矢的偶函数，所以能级有 $(N/2)$ 个. 可见一个能级上最多能包含 4 个电子.

19. 本征半导体的能带与绝缘体的能带有何异同?

[**解 答**]

在低温下，本征半导体的能带与绝缘体的能带结构相同. 但本征半导体的禁带较窄，禁带宽度通常在2 个电子伏特以下. 由于禁带窄，本征半导体禁带下满带顶的电子可以借助热激发，跃迁到禁带上面空带的底部，使得满带不满，空带不空，二者都对导电有贡献.

20. 加电场后空穴向什么方向漂移?

[**解 答**]

加电场 ε 后空穴的加速度

$$\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}=\frac{e\varepsilon}{m_h},$$

其中 m_h 是空穴的质量，是正值. 也就是说，空穴的加速度与电场 ε 同方向. 因此，加电场 ε 后空穴将沿电场方向漂移下去.

习　题

1. 晶格常数为 a 的一维晶体中，电子的波函数为

(1) $\psi_k(x)=i\cos\dfrac{3\pi}{a}x$,

(2) $\psi_k(x)=\sum\limits_{l=-\infty}^{\infty}f(x-la)$, f 是某一函数,

求电子在以上状态中的波矢.

[**解 答**]

由《固体物理教程》(5.14)式

$$\psi_k(\boldsymbol{r}+\boldsymbol{R}_n)=e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\psi_k(\boldsymbol{r})$$

可知，在一维周期势场中运动的电子的波函数满足

$$\psi_k(x+a)=e^{ika}\psi_k(x).$$

由此得

$$(1)\ \psi_k(x+a)=i\cos\left[\frac{3\pi}{a}(x+a)\right]=i\cos\left(\frac{3\pi}{a}x+\pi\right)$$

$$=-i\cos\left(\frac{3\pi}{a}x\right)=-\psi_k(x)=e^{ika}\psi_k(x).$$

于是

$$e^{ika}=-1,$$

因此得

$$k=\pm\frac{\pi}{a},\ \pm\frac{3\pi}{a},\ \pm\frac{5\pi}{a},\cdots$$

若只取布里渊区内的值：$-\frac{\pi}{a}<k\leqslant\frac{\pi}{a}$，则有

$$k=\pi/a.$$

$$(2)\ \psi_k(x+a)=\sum_{l=-\infty}^{\infty}f(x+a-la)=\sum_{l=-\infty}^{\infty}f[x-(l-1)a].$$

令

$$l'=l-1,$$

得

$$\psi_k(x+a)=\sum_{l'=-\infty}^{\infty}f(x-l'a)=\psi_k(x)=e^{ika}\psi_k(x).$$

由上式知

$$e^{ika}=1.$$

所以有

$$k=0,\pm\frac{2\pi}{a},\ \pm\frac{4\pi}{a},\ \pm\frac{6\pi}{a},\cdots$$

由此得在布里渊区内的值为

$$k=0.$$

2. 一维周期势场为

$$V(x)=\begin{cases}\frac{1}{2}mW^2[b^2-(x-na)^2], & 当\ na-b\leqslant x\leqslant na+b\\ 0, & 当\ (n-1)a+b\leqslant x\leqslant na-b.\end{cases}$$

其中$a=4b$，W为常数，试画出此势能曲线，并求出势能的平均值.

[解　答]

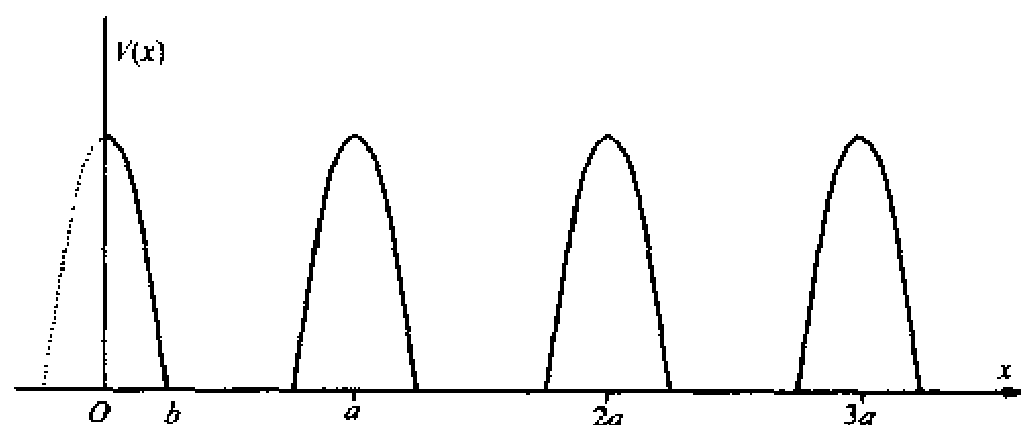


图5.1　一维周期势场

如图5.1所示，由于势能具有周期性，因此只在一个周期内求平均即可，于是得

$$\begin{aligned}\overline{V}&=\frac{1}{a}\int_{-a/2}^{a/2}V(x)\mathrm{d}x=\frac{1}{4b}\int_{-2b}^{2b}V(x)\mathrm{d}x\\&=\frac{1}{4b}\int_{-b}^{b}\frac{1}{2}mW^2[b^2-x^2]\mathrm{d}x\\&=\frac{mW^2}{8b}\left[b^2x-\frac{1}{3}x^3\right]\Big|_{-b}^{b}\\&=\frac{1}{6}mW^2b^2.\end{aligned}$$

3. 用近自由电子模型求解上题，确定晶体的第一及第二个禁带宽度.

［解　答］

根据教科书(5.35)式知禁带宽度的表示式为

$$E_g=2|V_n|,$$

其中V_n是周期势场$V(x)$付里叶级数的系数，该系数可由《固体物理教程》(5.22)式

$$V_n=\frac{1}{a}\int_{-a/2}^{a/2}V(x)e^{-i\frac{2\pi}{a}nx}dx$$

求得．第一禁带宽度为

$$\begin{aligned}E_{g1}&=2|V_1|=2\left|\frac{1}{a}\int_{-a/2}^{a/2}V(x)e^{-i\frac{2\pi}{a}x}dx\right|\\&=2\left|\frac{1}{4b}\int_{-b}^{b}\frac{mW^2}{2}[b^2-x^2]e^{-i\frac{2\pi}{a}x}dx\right|\\&=2\left|\frac{1}{4b}\int_{-b}^{b}\frac{mW^2}{2}[b^2-x^2]\cos\left(\frac{\pi}{2b}x\right)dx\right|\\&=\frac{8mW^2b^2}{\pi^3}.\end{aligned}$$

第二禁带宽度为

$$\begin{aligned}E_{g2}&=2|V_2|=2\left|\frac{1}{a}\int_{-a/2}^{a/2}V(x)e^{-i\frac{4\pi}{a}x}dx\right|\\&=2\left|\frac{1}{4b}\int_{-b}^{b}\frac{mW^2}{2}[b^2-x^2]e^{-i\frac{\pi}{b}x}dx\right|\\&=2\left|\frac{1}{4b}\int_{-b}^{b}\frac{mW^2}{2}[b^2-x^2]\cos\left(\frac{\pi}{b}x\right)dx\right|\\&=\frac{mW^2b^2}{\pi^2}.\end{aligned}$$

4. 已知一维晶格中电子的能带可写成

$$E(k)=\frac{\hbar^2}{ma^2}\left(\frac{7}{8}-\cos ka+\frac{1}{8}\cos 2ka\right),$$

式中a是晶格常数，m是电子的质量，求

(1) 能带宽度，

(2) 电子的平均速度,

(3) 在带顶和带底的电子的有效质量.

[解　答]

(1) 能带宽度为

$$\Delta E = E_{max} - E_{min}.$$

由极值条件

$$\frac{dE(k)}{dk} = 0$$

得

$$\sin ka - \frac{1}{4}\sin 2ka = \sin ka - \frac{1}{2}\sin ka\cos ka = 0.$$

上式的唯一解是 $\sin ka = 0$ 的解,此式在第一布里渊区内的解为

$$k = 0, \ \frac{\pi}{a}.$$

当 $k=0$ 时,$E(k)$ 取极小值 E_{min},且有

$$E_{min} = E(0) = 0.$$

当 $k=\frac{\pi}{a}$ 时,$E(k)$ 取极大值 E_{max},且有

$$E_{max} = E\left(\frac{\pi}{a}\right) = \frac{2\hbar^2}{ma^2}.$$

由以上可得能带宽度为

$$\Delta E = E_{max} - E_{min} = \frac{2\hbar^2}{ma^2}.$$

(2) 由《固体物理教程》(5.81)式,得电子的平均速度为

$$v = \frac{1}{\hbar}\frac{dE(k)}{dk} = \frac{\hbar}{ma}\left(\sin ka - \frac{1}{4}\sin 2ka\right).$$

(3) 由《固体物理教程》(5.87)式得,带顶和带底电子的有效质量分别为

$$m^*\Big|_{k=\pm\frac{\pi}{a}} = \left(\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}\right)\Bigg|_{k=\pm\frac{\pi}{a}} = m\left(\cos ka - \frac{1}{2}\cos 2ka\right)^{-1}\Bigg|_{k=\pm\frac{\pi}{a}} = -\frac{2}{3}m.$$

$$m^*\Big|_{k=0}=\left(\frac{\hbar^2}{\dfrac{\partial^2 E}{\partial k^2}}\right)_{k=0}=m\left(\cos ka-\frac{1}{2}\cos 2ka\right)^{-1}\Bigg|_{k=0}=2m.$$

5. 对简立方结构晶体，其晶格常数为 a.

(1) 用紧束缚方法求出对应非简并 s 态电子的能带；

(2) 分别画出第一布里渊区[110]方向的能带、电子的平均速度、有效质量以及沿[110]方向有恒定电场时的加速度曲线.

［**解　答**］

(1) 非简并 s 态电子的能带

$$E_s(\boldsymbol{k}) = E_s^{at} - C_s - J_s\sum_n e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}.$$

式中 $\boldsymbol{R}_n$ 是晶体参考格点的最近邻格矢. 对于简单立方晶体，任一格点有 6 个最近邻. 取参考格点的坐标为(0,0,0)，则 6 个最近邻格点的坐标为

$$(\pm a,\ 0,\ 0),\ (0,\ \pm a,\ 0),\ (0,\ 0,\ \pm a).$$

简单立方晶体非简并 s 态电子的能带则为

$$E_s(\boldsymbol{k})=E_s^{at}-C_s-2J_s(\cos k_x a+\cos k_y a+\cos k_z a).$$

(2) 在[110]方向上

$$k_z=0,\ k_x=k_y=\frac{\sqrt{2}}{2}k,$$

能带变成

$$E_s(\boldsymbol{k})=E_0-4J_s\cos\left(\frac{\sqrt{2}\,ka}{2}\right),$$

其中

$$E_0=E_s^{at}-C_s-2J_s.$$

在[110]方向上，在第一布里渊区内，电子的能带如图 5.2 所示.

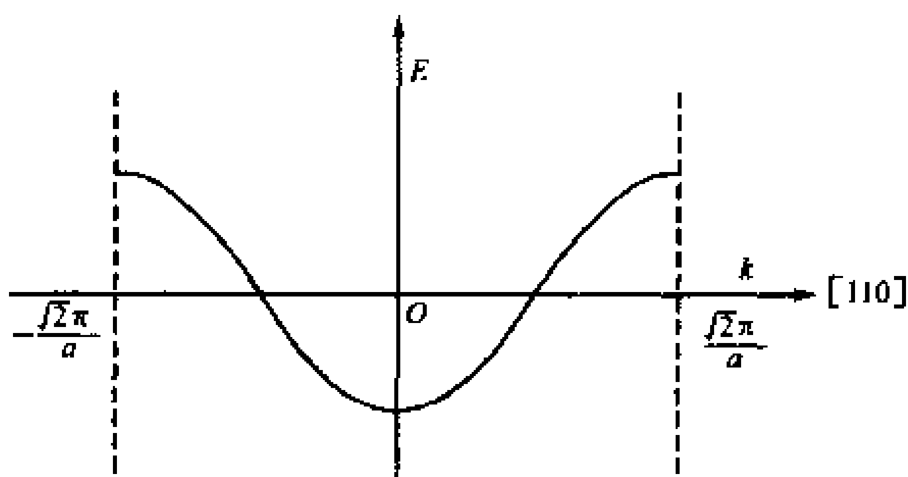


图 5.2 [110]方向电子的能带

电子的平均速度

$$v=\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k}=\frac{2\sqrt{2}J_s a}{\hbar}\sin\left(\frac{\sqrt{2}ka}{2}\right).$$

平均速度曲线如图 5.3 所示.

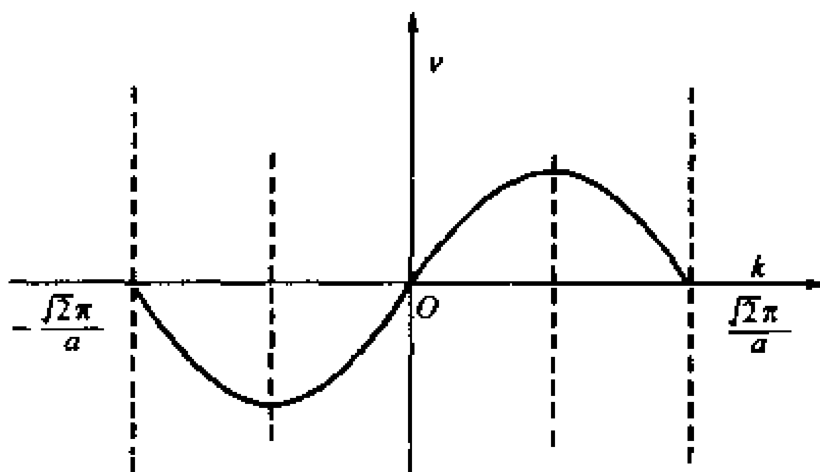


图 5.3 平均速度曲线

电子的有效质量

$$m^*=\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}=\frac{\hbar^2}{2J_s a^2\cos\left(\frac{\sqrt{2}ka}{2}\right)},$$

有效质量曲线如图 5.4 所示.

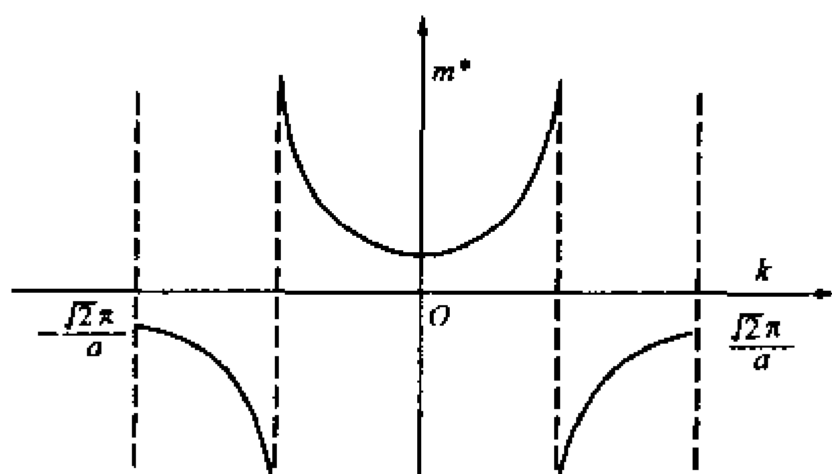


图 5.4　有效质量曲线

在[110]方向有恒定电场情况下，电子受的力

$$F=-e\epsilon.$$

电子的加速度

$$a=\frac{F}{m^*}=\frac{-e\epsilon 2J_s a^2\cos\left(\frac{\sqrt{2}\,ka}{2}\right)}{\hbar^2}.$$

设电场方向与[110]方向相反，加速度曲线则如图 5.5 所示.

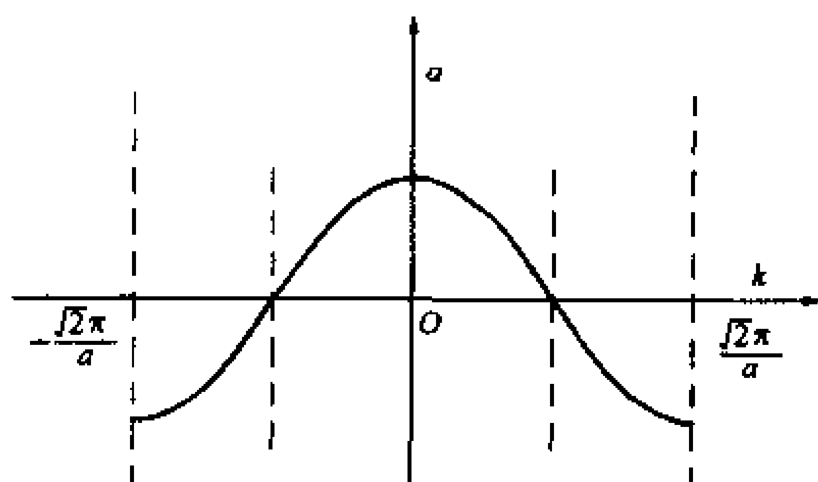


图 5.5　加速度曲线

6. 用紧束缚方法处理面心立方晶格的 s 态电子，试导出其能带

$$E_s=E_s^{at}-C_s$$

$$-4J_s\left[\cos\frac{k_xa}{2}\cos\frac{k_ya}{2}+\cos\frac{k_ya}{2}\cos\frac{k_za}{2}+\cos\frac{k_za}{2}\cos\frac{k_xa}{2}\right],$$

并求出能带底的有效质量.

［解　答］

用紧束缚方法处理晶格的 s 态电子，当只计及最近邻格点的相互作用时，根据《固体物理教程》(5.60)式，其能带表示式为

$$E_s(\boldsymbol{k})=E_s^{at}-C_s-J_s\sum_n e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n},\ \boldsymbol{R}_n\text{ 是最近邻格矢.}$$

对面心立方晶格，取参考格点的坐标为(0,0,0)，则12个最近邻格点的坐标为

$$\left(\pm\frac{a}{2},\pm\frac{a}{2},0\right),\ \left(\pm\frac{a}{2},0,\ \pm\frac{a}{2}\right),\ \left(0,\pm\frac{a}{2},\pm\frac{a}{2}\right).$$

将上述12组坐标代入能带的表示式，得

$$\begin{aligned}E_s(\boldsymbol{k})&=E_s^{at}-C_s-J_s\sum_n e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\\&=E_s^{at}-C_s-J_s\Big\{\Big[e^{i\frac{a}{2}(k_x+k_y)}+e^{-i\frac{a}{2}(k_x+k_y)}+e^{i\frac{a}{2}(k_x-k_y)}+e^{-i\frac{a}{2}(k_x-k_y)}\Big]\\&\quad+\Big[e^{i\frac{a}{2}(k_x+k_z)}+e^{-i\frac{a}{2}(k_x+k_z)}+e^{i\frac{a}{2}(k_x-k_z)}+e^{-i\frac{a}{2}(k_x-k_z)}\Big]\\&\quad+\Big[e^{i\frac{a}{2}(k_y+k_z)}+e^{-i\frac{a}{2}(k_y+k_z)}+e^{i\frac{a}{2}(k_y-k_z)}+e^{-i\frac{a}{2}(k_y-k_z)}\Big]\Big\}\\&=E_s^{at}-C_s-2J_s\Big\{\cos\frac{a}{2}(k_x+k_y)+\cos\frac{a}{2}(k_x-k_y)+\cos\frac{a}{2}(k_x+k_z)\\&\quad+\cos\frac{a}{2}(k_x-k_z)+\cos\frac{a}{2}(k_y+k_z)+\cos\frac{a}{2}(k_y-k_z)\Big\}\\&=E_s^{at}-C_S-4J_s\left[\cos\frac{k_xa}{2}\cos\frac{k_ya}{2}+\cos\frac{k_ya}{2}\cos\frac{k_za}{2}+\cos\frac{k_za}{2}\cos\frac{k_xa}{2}\right].\end{aligned}$$

能带底即 $E_s(\boldsymbol{k})$ 的最小值对应的 $\boldsymbol{k}$ 为(0,0,0)，由《固体物理教程》(5.87)可得在能带底处电子的有效质量为

$$m_{xx}^*=\left(\frac{\hbar^2}{\dfrac{\partial^2E_s}{\partial k_{xx}^2}}\right)_{k_x=0}=\frac{\hbar^2}{2J_sa^2}.$$

同理可得

$$m_{yy}^{*}=\frac{\hbar^2}{2J_S a^2},\ m_{zz}^{*}=\frac{\hbar^2}{2J_S a^2}.$$

其他交叉项的倒数全为零.

7. 用紧束缚方法处理体心立方晶体，求出

(1) s 态电子的能带为

$$E_s=E_s^{at}-C_S-8J_s\cos\frac{k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2}\cos\frac{k_z a}{2};$$

(2) 画出第一布里渊区[111]方向的能带曲线；

(3) 求出带底和带顶电子的有效质量.

[解　答]

(1) 用紧束缚方法处理晶格的 s 态电子，当只计及最近邻格点的相互作用时，其能带的表示式为

$$E_s(\boldsymbol{k})=E_s^{at}-C_s-J_s\sum_n e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n},\ \boldsymbol{R}_n\text{ 是最近邻格矢}.$$

对体心立方晶格，取参考格点的坐标为(0,0,0)，则 8 个最近邻格点的坐标为

$$\left(\pm\frac{a}{2},\pm\frac{a}{2},\pm\frac{a}{2}\right).$$

将上述 8 组坐标代入能带的表示式，得

$$\begin{aligned}E_s(\boldsymbol{k})&=E_s^{at}-C_s-J_s\sum_n e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}\\&=E_s^{at}-C_s-J_s\Big[e^{i\frac{a}{2}(k_x+k_y+k_z)}+e^{i\frac{a}{2}(k_x+k_y-k_z)}+e^{i\frac{a}{2}(k_x-k_y+k_z)}\\&\quad+e^{i\frac{a}{2}(-k_x+k_y+k_z)}+e^{i\frac{a}{2}(k_x-k_y-k_z)}+e^{i\frac{a}{2}(-k_x+k_y-k_z)}\\&\quad+e^{i\frac{a}{2}(-k_x-k_y+k_z)}+e^{i\frac{a}{2}(-k_x-k_y-k_z)}\Big]\\&=E_s^{at}-C_s-2J_s\Big[e^{i\frac{a}{2}(k_x+k_y)}\cos\frac{k_z a}{2}+e^{i\frac{a}{2}(k_x-k_y)}\cos\frac{k_z a}{2}\\&\quad+e^{i\frac{a}{2}(-k_x+k_y)}\cos\frac{k_z a}{2}+e^{i\frac{a}{2}(-k_x-k_y)}\cos\frac{k_z a}{2}\Big]\\&=E_s^{at}-C_s-4J_s\Big[\left(e^{i\frac{a}{2}k_x}+e^{-i\frac{a}{2}k_x}\right)\cos\frac{k_y a}{2}\cos\frac{k_z a}{2}\Big]\end{aligned}$$

$$=E_s^{at}-C_s-8J_s\cos\frac{k_xa}{2}\cos\frac{k_ya}{2}\cos\frac{k_za}{2}.$$

(2) 在[111]方向上

$$k_x=k_y=k_z=\frac{\sqrt{3}}{3}k,$$

且第一布里渊区边界在

$$k_x=k_y=k_z=\pm\frac{\pi}{a},$$

于是能带化成

$$E=E_0-8J_s\cos^3\left(\frac{\sqrt{3}ka}{6}\right),$$

其中 $E_0=E_S^{at}-C_s$. 图 5.6 为第一布里渊区[111]方向的能带曲线.

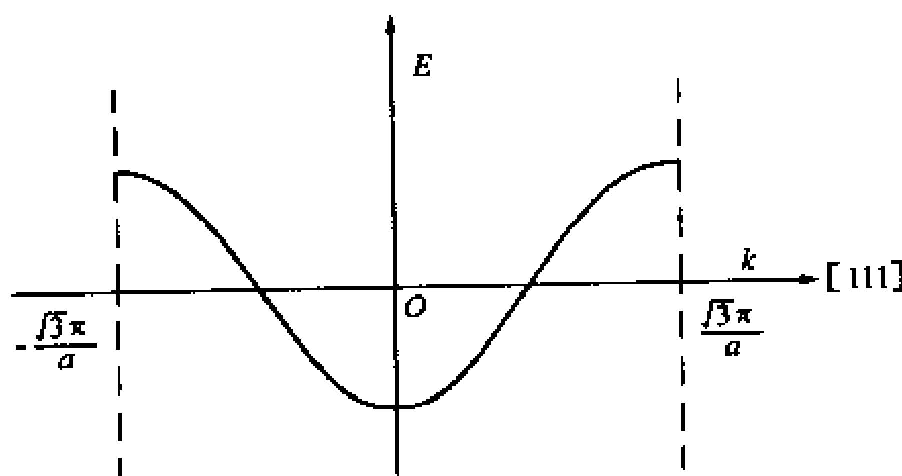


图5.6 [111]方向的能带曲线

(3) 由能带的表示式及余弦函数的性质可知,当 $k_x=k_y=k_z=0$ 时,E_s 取最小值,即 $k_x=k_y=k_z=0$ 是能带底,电子有效质量为

$$m_{xx}^*=\left(\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E_s}{\partial k_x^2}}\right)_{k_i=0}=\frac{\hbar^2}{2J_sa^2},$$

同理可得

$$m_{yy}^*=\frac{\hbar^2}{2J_sa^2},\quad m_{zz}^*=\frac{\hbar^2}{2J_sa^2}.$$

其他交叉项的倒数全为零. 而在布里渊区边界上的

$$\left(\pm\frac{2\pi}{a},0,0\right),\left(0,\pm\frac{2\pi}{a},0\right),\left(0,0,\pm\frac{2\pi}{a}\right)$$

处是能带顶,电子的有效质量为

$$m_{xx}^*=m_{yy}^*=m_{zz}^*=-\frac{\hbar^2}{2J_s a^2}.$$

其他交叉项的倒数也全为零.

8. 某晶体电子的等能面是椭球面

$$E=\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{k_1^2}{m_1}+\frac{k_2^2}{m_2}+\frac{k_3^2}{m_3}\right),$$

坐标轴1,2,3 相互垂直.

(1) 求能态密度;

(2) 今加一磁场$\boldsymbol{B}$,$\boldsymbol{B}$ 与坐标轴的夹角的方向余弦分别为α,β,γ,写出电子的运动方程;

(3) 证明电子在磁场中的回旋频率

$$\omega_c=\frac{eB}{m^*},$$

其中

$$\frac{1}{m^*}=\left[\frac{m_1\alpha^2+m_2\beta^2+m_3\gamma^2}{m_1m_2m_3}\right]^{1/2}.$$

[解　答]

(1) 由已知条件可将波矢空间内电子能带满足的方程化为

$$\frac{k_1^2}{\frac{2m_1E}{\hbar^2}}+\frac{k_2^2}{\frac{2m_2E}{\hbar^2}}+\frac{k_3^2}{\frac{2m_3E}{\hbar^2}}=1.$$

将上式与椭球公式

$$\frac{x^2}{a^2}+\frac{y^2}{b^2}+\frac{z^2}{c^2}=1$$

比较可知,在波矢空间内电子的等能面是一椭球面. 与椭球的体

积

$$\frac{4}{3}\pi abc$$

比较可得到，能量为E的等能面围成的椭球体积

$$\tau=\frac{4}{3}\pi\frac{2}{\hbar^3}\sqrt{2m_1m_2m_3}E^{3/2}.$$

由上式可得

$$\mathrm{d}\tau=\frac{4\pi}{\hbar^3}\sqrt{2m_1m_2m_3}E^{1/2}\mathrm{d}E.$$

能量区间$E\to(E+dE)$内电子的状态数目

$$\mathrm{d}z=2\frac{V_c}{(2\pi)^3}\mathrm{d}\tau=\frac{V_c}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2m_1m_2m_3}E^{1/2}\mathrm{d}E.$$

V_c是晶体体积. 电子的能态密度

$$N(E)=\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}E}=\frac{V_c}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2m_1m_2m_3}E^{1/2}.$$

(2) 根据《固体物理教程》中(5.86)式得

$$a_1=\frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\partial^2E}{\partial k_1^2}F_1+\frac{\partial^2E}{\partial k_1\partial k_2}F_2+\frac{\partial^2E}{\partial k_1\partial k_3}F_3\right),$$

$$a_2=\frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\partial^2E}{\partial k_2\partial k_1}F_1+\frac{\partial^2E}{\partial k_2^2}F_2+\frac{\partial^2E}{\partial k_2\partial k_3}F_3\right),$$

$$a_3=\frac{1}{\hbar^2}\left(\frac{\partial^2E}{\partial k_3\partial k_1}F_1+\frac{\partial^2E}{\partial k_3\partial k_2}F_2+\frac{\partial^2E}{\partial k_3^2}F_3\right).$$

将

$$E=\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{k_1^2}{m_1}+\frac{k_2^2}{m_2}+\frac{k_3^2}{m_3}\right)$$

代入上述三式得运动方程为

$$a_1=\frac{F_1}{m_1},\ a_2=\frac{F_2}{m_2},\ a_3=\frac{F_3}{m_3}.$$

即

$$m_1\frac{\mathrm{d}v_1}{\mathrm{d}t}=F_1,\ m_2\frac{\mathrm{d}v_2}{\mathrm{d}t}=F_2,\ m_3\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}=F_3. \tag{1}$$

当存在磁场$\boldsymbol{B}$时,电子受到洛仑兹力

$$\boldsymbol{F}=-e\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B}.$$

其分量形式为

$$\begin{aligned}F_1&=-e(v_2B_3-v_3B_2)=-e(v_2B\gamma-v_3B\beta)\\&=\omega_2v_3-\omega_3v_2,\\F_2&=-e(v_3B_1-v_1B_3)=-e(v_3B\alpha-v_1B\gamma)\\&=\omega_3v_1-\omega_1v_3,\\F_3&=-e(v_1B_2-v_2B_1)=-e(v_1B\beta-v_2B\alpha)\\&=\omega_1v_2-\omega_2v_1.\end{aligned}$$

式中

$$B=|\boldsymbol{B}|,\ \omega_1=eB\alpha,\ \omega_2=eB\beta,\ \omega_3=eB\gamma.$$

将上述结果代入运动方程(1)得

$$\begin{aligned}m_1\frac{\mathrm{d}v_1}{\mathrm{d}t}&=\omega_2v_3-\omega_3v_2,\\m_2\frac{\mathrm{d}v_2}{\mathrm{d}t}&=\omega_3v_1-\omega_1v_3,\\m_3\frac{\mathrm{d}v_3}{\mathrm{d}t}&=\omega_1v_2-\omega_2v_1.\end{aligned} \tag{2}$$

(3) 上述方程可用不同的方法求解.

解法一:

对(2)式两边作拉普拉斯变换,并采用如下初始条件

$$v_1(0)=v_{10},\ v_2(0)=v_{20},\ v_2(0)=v_{20}.$$

得

$$\begin{aligned}&m_1pL[v_1]+\omega_3L[v_2]-\omega_2L[v_3]=m_1v_{10},\\&-\omega_3L[v_1]+m_2pL[v_2]+\omega_1L[v_3]=m_2v_{20},\\&\omega_2L[v_1]-\omega_1L[v_2]+m_3pL[v_3]=m_3v_{30}.\end{aligned}$$

由此解出

$$L[v_1]=\frac{\Delta_1}{\Delta}.$$

其中

$$\Delta=\begin{vmatrix} m_1p & \omega_3 & -\omega_2 \\ -\omega_3 & m_2p & \omega_1 \\ \omega_2 & -\omega_1 & m_3p \end{vmatrix}=m_1m_2m_3p^3+(m_1\omega_1^2+m_2\omega_2^2+m_3\omega_3^2)p$$

$$\equiv Ap(p^2+B).$$

$$A=m_1m_2m_3, \qquad B=\frac{m_1\omega_1^2+m_2\omega_2^2+m_3\omega_3^2}{m_1m_2m_3}.$$

$$\Delta_1=\begin{vmatrix} m_1v_{10} & \omega_3 & -\omega_2 \\ m_2v_{20} & m_2p & \omega_1 \\ m_3v_{30} & -\omega_1 & m_3p \end{vmatrix}=m_1m_2m_3v_{10}p^2+(m_2m_3\omega_2v_{30}-m_2m_3\omega_3v_{20})p$$

$$+(m_1\omega_1^2v_{10}+m_2\omega_1\omega_2v_{20}+m_3\omega_1\omega_3v_{30})$$

$$\equiv C_1p^2+C_2p+C_3.$$

$$C_1=m_1m_2m_3v_{10}, \qquad C_2=m_2m_3(\omega_2v_{30}-\omega_3v_{20}),$$

$$C_3=m_1\omega_1^2v_{10}+m_2\omega_1\omega_2v_{20}+m_3\omega_1\omega_3v_{30}.$$

因此得

$$L[v_1]=\frac{C_1p^2+C_2p+C_3}{Ap(p^2+B)}$$

$$=\frac{C_3}{AB}\frac{1}{p}+\frac{C_1B-C_3}{AB}\frac{p}{p^2+B}+\frac{C_2}{A}\frac{1}{p^2+B}.$$

上式两边取逆拉普拉斯变换得

$$v_1=\frac{C_3}{AB}+\frac{C_1B-C_3}{AB}\cos\sqrt{B}t+\frac{C_2}{A\sqrt{B}}\sin\sqrt{B}t.$$

同理可得

$$v_2=\frac{C_3'}{AB}+\frac{C_1'B-C_3'}{AB}\cos\sqrt{B}t+\frac{C_2'}{A\sqrt{B}}\sin\sqrt{B}t.$$

$$C_1'=m_1m_2m_3v_{20}, \quad C_2'=m_1m_3(\omega_3v_{10}-\omega_1v_{30}),$$

$$C_3'=m_2\omega_2^2v_{20}+m_3\omega_2\omega_3v_{30}+m_1\omega_1\omega_2v_{10}.$$

及

$$v_3=\frac{C_3''}{AB}+\frac{C_1''B-C_3''}{AB}\cos\sqrt{B}t+\frac{C_2''}{A\sqrt{B}}\sin\sqrt{B}t.$$

$$C_1''=m_1m_2m_3v_{30},\ C_2''=m_1m_2(\omega_1v_{20}-\omega_2v_{10}),$$

$$C_3''=m_3\omega_3^2v_{30}+m_1\omega_1\omega_3v_{10}+m_2\omega_2\omega_3v_{20}.$$

可见电子回旋频率为$\sqrt{B}$.

解法二：

由于电子作周期运动，将试探解

$$v_1=v_{10}e^{i\omega_ct},$$

$$v_2=v_{20}e^{i\omega_ct},$$

$$v_3=v_{30}e^{i\omega_ct}.$$

(这里v_{10},v_{20},v_{30}一般为复数，电子的真实速度应为v_1,v_2,v_3的实部或虚部.)

代入(2)式得

$$i\omega_cm_1v_{10}+\omega_3v_{20}-\omega_2v_{30}=0,$$

$$\omega_3v_{10}-i\omega_cm_2v_{20}-\omega_1v_{30}=0,$$

$$\omega_2v_{10}-\omega_1v_{20}+i\omega_cm_3v_{30}=0.$$

v_{10},v_{20},v_{30}有不全为零的解的充要条件是

$$\begin{vmatrix} i\omega_cm_1 & \omega_3 & -\omega_2 \\ \omega_3 & -i\omega_cm_2 & -\omega_1 \\ \omega_2 & -\omega_1 & i\omega_cm_3 \end{vmatrix}=0.$$

由此得

$$m_1m_2m_3\omega_c^3-(m_1\omega_1^2+m_2\omega_2^2+m_3\omega_3^2)\omega_c=0.$$

于是

$$\omega_c^2=\frac{m_1\omega_1^2+m_2\omega_2^2+m_3\omega_3^2}{m_1m_2m_3}=B.$$

这样,两种方法均给出电子回旋频率为

$$\omega_c=\sqrt{B}=\left(\frac{m_1\omega_1^2+m_2\omega_2^2+m_3\omega_3^2}{m_1m_2m_3}\right)^{1/2}.$$

再将

$$\omega_1=eB\alpha,\ \omega_2=eB\beta,\ \omega_3=eB\gamma.$$

代入上式即得

$$\omega_c=\frac{eB}{m^*},$$

其中

$$\frac{1}{m^*}=\left(\frac{m_1\alpha^2+m_2\beta^2+m_3\gamma^2}{m_1m_2m_3}\right)^{1/2}.$$

9. 求出一维、二维金属中自由电子的能态密度.

[解　答]

(1) 一维情况

自由电子的色散关系为

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m}.$$

由此得

$$\mathrm{d}E=\frac{\hbar^2k}{m}\mathrm{d}k=\left(\frac{2\hbar^2}{m}\right)^{1/2}E^{1/2}\mathrm{d}k,$$

即

$$\mathrm{d}k=\left(\frac{m}{2\hbar^2}\right)^{1/2}E^{-1/2}\mathrm{d}E.$$

对应同一个$\mathrm{d}E$,在$\pm k$方向各有一个$\mathrm{d}k$,因此k空间中E与$E+\mathrm{d}E$之间的区间为

$$\mathrm{d}\tau=2\mathrm{d}k=\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}E^{-1/2}\mathrm{d}E.$$

在该范围内的状态数为

$$dZ=\frac{L}{\pi}d\tau=\frac{L}{\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}E^{-1/2}dE,$$

其中L是晶格长度. 于是,态密度

$$N(E)=\frac{dZ}{dE}=\frac{L}{\pi}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}E^{-1/2}.$$

(2) 二维情况

参照《固体物理教程》(5.102)式可知,二维情况下态密度的一般表示式为

$$N(E)=\frac{S}{2\pi^2}\int_L\frac{dL}{|\nabla_k E|}.$$

其中S是晶格的面积,积分沿能量为E的等能线进行. 由

$$E=\frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2+k_y^2)$$

得

$$|\nabla_k E|=\frac{\hbar^2}{m}(k_x^2+k_y^2)^{1/2}=\frac{\hbar^2 k}{m}.$$

于是有

$$N(E)=\frac{S}{2\pi^2}\int_L\frac{dL}{|\nabla_k E|}=\frac{S}{2\pi^2}\left(\frac{\hbar^2 k}{m}\right)^{-1}2\pi k$$
$$=\frac{S}{\pi}\frac{m}{\hbar^2}.$$

10. 二维金属晶格,晶胞为简单矩形,晶格常数$a=2\text{Å}$,$b=4\text{Å}$,原子为单价的.

(1) 试画出第一、二布里渊区;

(2) 计算自由电子费密半径;

(3) 画出费密面在第一、二布里渊区的形状.

[**解　答**]

(1) 倒格子原胞基矢

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{i},\boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi}{b}\boldsymbol{j}.$$

选定一倒格点为原点，原点的最近邻倒格矢有4个，它们是

$$\pm\boldsymbol{b}_1,\pm\boldsymbol{b}_2.$$

这4个倒格矢的中垂线围成的区间即是第一布里渊区．即图5.7中Ⅰ所示区间．原点的次近邻倒格矢有4个，它们是

$$\pm\boldsymbol{b}_1\pm\boldsymbol{b}_2.$$

这4个倒格矢的中垂线与第一布里渊区边界围成的区间即是第二布里渊区．即图5.7中Ⅱ所示区间．

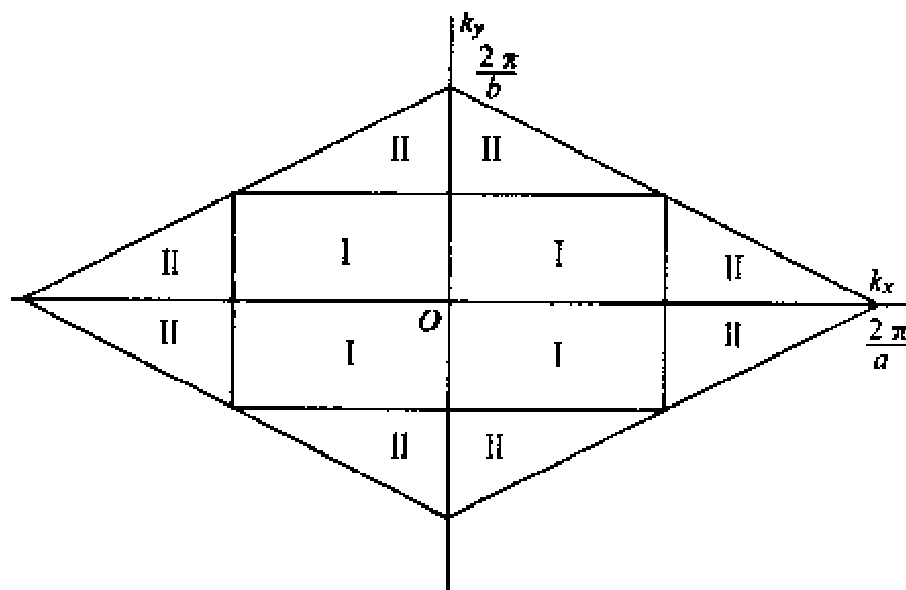


图5.7 二维矩形晶格第一、二布里渊区

(2) 在绝对零度时，二维金属中导电电子若看成自由电子，电子的能量$E=\hbar^2k^2/2m$，能量$E\rightarrow E+\mathrm{d}E$区间的电子占据波矢空间$\mathrm{d}k$的范围．在此范围内的波矢数目为

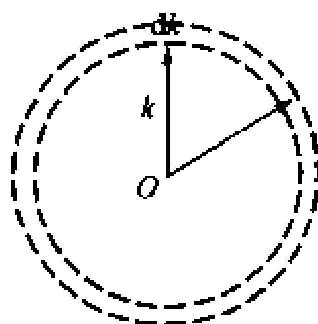


图5.8　二维波矢空间

$$\frac{S}{(2\pi)^2}\cdot 2\pi k\mathrm{d}k,$$

其中$\frac{S}{(2\pi)^2}$是二维金属中导电电子的波矢密度，S 是金属面积.

由 $E=\hbar^2k^2/2m$ 得

$$k\mathrm{d}k=\frac{m\mathrm{d}E}{\hbar^2}.$$

能量 $E\to E+\mathrm{d}E$ 区间的量子态数目则为

$$\mathrm{d}z=2\,\frac{S}{(2\pi)^2}\cdot 2\pi\,\frac{m\mathrm{d}E}{\hbar^2}=\frac{mS}{\pi\hbar^2}\mathrm{d}E.$$

能态密度

$$N(E)=\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}E}=\frac{mS}{\pi\hbar^2}.$$

在绝对零度时，费密能级以下的量子态全被电子占据，所以有

$$N=\int_0^{E_F^0}N(E)\mathrm{d}E=\frac{mS}{\pi\hbar^2}\int_0^{E_F^0}\mathrm{d}E=\frac{mS}{\pi\hbar^2}E_F^0.$$

由上式可得

$$E_F^0=\frac{\pi n\,\hbar^2}{m},$$

其中 n 是金属中导电电子的密度. 令

$$E_F^0=\frac{\hbar^2k_F^2}{2m},$$

可得二维金属中导电电子的费密半径为

$$k_F=(2\pi n)^{1/2}.$$

对于原胞面积为

$$s=2\times4\times10^{-20}\mathrm{m}^2$$

的单价金属，

$$n=1.25\times10^{19}\mathrm{m}^{-2},$$

$$k_F=8.862\times10^{9}\mathrm{m}^{-1}.$$

(3) 图5.9划出了费密面在第一、二布里渊区的形状.

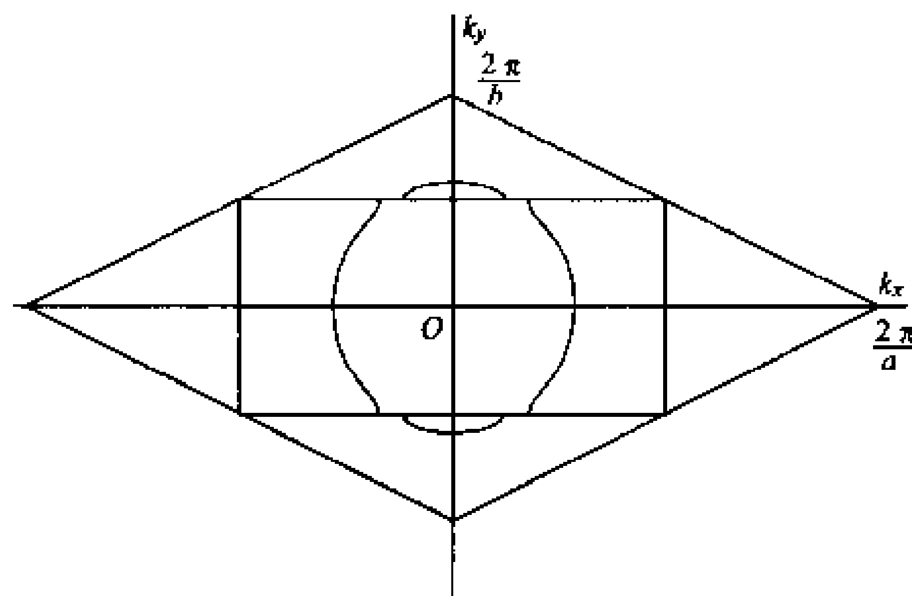


图5.9 费密面在第一、二布里渊区的形状

11. 计算体心和面心一价金属的 k_F/k_m 比值. 其中 k_F 是自由电子的费密半径，k_m 是原点到第一布里渊区边界的最小距离.

[解 答]

体心立方格子的倒格基矢可取

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),$$

$$\boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{k}),$$

$$\boldsymbol{b}_3=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}).$$

因为倒格子是面心立方结构，所以离原点最近的有12个倒格点，它们是

$$\left.\begin{array}{l}\pm \boldsymbol{b}_3\\ \pm(\boldsymbol{b}_1-\boldsymbol{b}_2)\end{array}\right\}\pm\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{i}\pm\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{j},$$

$$\left.\begin{array}{l}\pm \boldsymbol{b}_1\\ \pm(\boldsymbol{b}_2-\boldsymbol{b}_3)\end{array}\right\}\pm\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{j}\pm\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{k},$$

$$\left.\begin{array}{l}\pm \boldsymbol{b}_2\\ \pm(\boldsymbol{b}_3-\boldsymbol{b}_1)\end{array}\right\}\pm\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{k}\pm\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{i}.$$

由这12个倒格矢的中垂面围成的区间就是第一布里渊区．因此，原点到第一布里渊区边界的最小距离等于这12个倒格矢中任一个倒格矢模的一半．所以

$$k_m=\frac{\pi\sqrt{2}}{a}.$$

由《固体物理教程》(6.4)式可知，自由电子的费密半径

$$k_F=(3n\pi^2)^{1/3},$$

式中n为单位体积中的电子数．对单价金属体心立方格子，

$$n=\frac{2}{a^3},$$

费密半径

$$k_F=2\pi\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{1/3}=2\pi\left(\frac{3}{4\pi a^3}\right)^{1/3}.$$

于是可得

$$\frac{k_F}{k_m}=\frac{2\pi\left(\frac{3}{4\pi a^3}\right)^{1/3}}{\frac{\pi\sqrt{2}}{a}}=0.877.$$

面心立方格子的倒格基矢可取为

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi}{a}(-\boldsymbol{i}+\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),$$

$$\boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi}{a}(\boldsymbol{i}-\boldsymbol{j}+\boldsymbol{k}),$$

$$b_3=\frac{2\pi}{a}(i+j-k).$$

因为倒格子是体心立方结构，所以离原点最近的有 8 个倒格点，它们是

$$\pm b_1,\pm b_2,\pm b_3,\pm(b_1+b_2+b_3).$$

原点到第一布里渊区边界的最小距离等于这 8 个倒格矢中任一个倒格矢模的一半. 所以

$$k_m=\frac{\pi\sqrt{3}}{a}.$$

对单价金属面心立方格子，有

$$n=\frac{4}{a^3}.$$

将上式代入自由电子的费密半径

$$k_F=(3n\pi^2)^{1/3},$$

得到

$$k_F=2\pi\left(\frac{3}{2\pi a^3}\right)^{1/3}.$$

于是可得

$$\frac{k_F}{k_m}=\frac{2\pi\left(\frac{3}{2\pi a^3}\right)^{1/3}}{\frac{\pi\sqrt{3}}{a}}=0.903.$$

12. 对于六角密积结构，六角形的两对边的间距为 a，基矢

$$a_1=\frac{a}{2}i+\frac{\sqrt{3}}{2}aj,\quad a_2=-\frac{a}{2}i+\frac{\sqrt{3}}{2}aj,\quad a_3=ck,$$

试画出此晶格的第一布里渊区.

[**解　答**]

六角密积结构原胞的体积

$$\Omega=a_1\cdot(a_2\times a_3)=\frac{\sqrt{3}\,a^2c}{2}.$$

六角密积结构的倒格矢

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)}{\Omega}=\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{i}+\frac{2\pi}{\sqrt{3}\,a}\boldsymbol{j},$$

$$\boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi(\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1)}{\Omega}=-\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{i}+\frac{2\pi}{\sqrt{3}\,a}\boldsymbol{j},$$

$$\boldsymbol{b}_3=\frac{2\pi(\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2)}{\Omega}=\frac{2\pi}{c}\boldsymbol{k}.$$

在包括$\boldsymbol{b}_1$和$\boldsymbol{b}_2$的平面内选定一倒格点为原点，原点的最近邻倒格矢有6个，它们是

$$\pm\boldsymbol{b}_1,\pm\boldsymbol{b}_2,\pm(\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{b}_2).$$

这6个倒格矢的中垂面围成的区间构成的正六边形属于第一布里渊区.

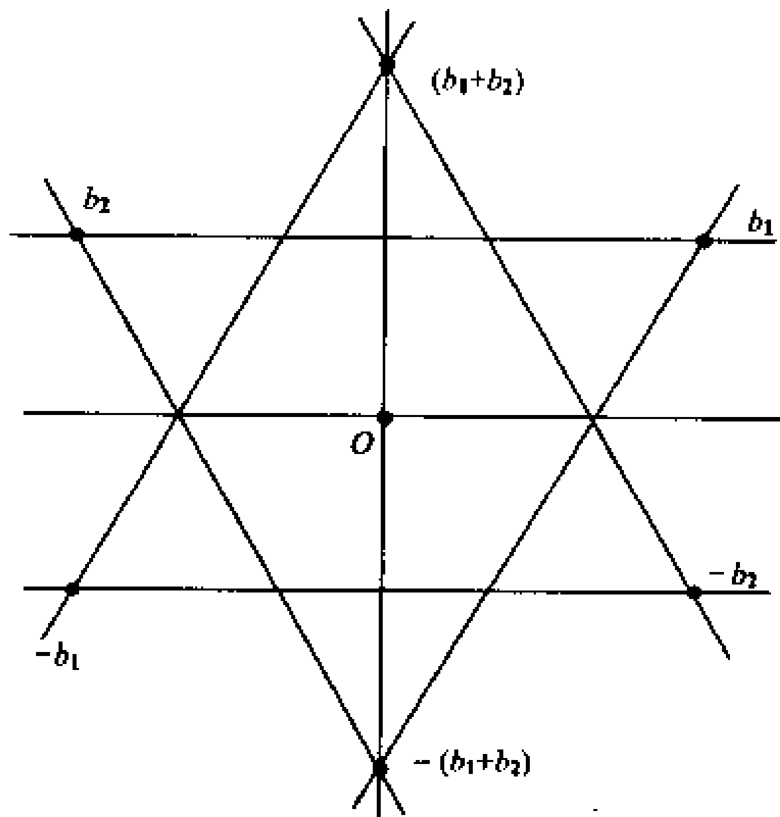


图5.10　正六边形属于第一布里渊区

若考虑整个三维空间，原点的最近邻倒格矢有8个，它们是

$$\pm \boldsymbol{b}_1, \pm \boldsymbol{b}_2, \pm(\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{b}_2), \pm \boldsymbol{b}_3.$$

由这8个倒格矢的中垂面围成的区间就是第一布里渊区，它是一个正六棱柱.

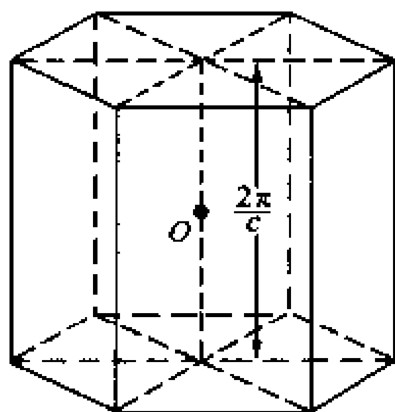


图5.11 第一布里渊区

13. 平面正三角形结构，相邻原子间距为a，试求

(1) 正格矢和倒格矢；

(2) 画出第一和第二布里渊区，求第一布里渊区内切圆半径.

[**解 答**]

(1) 正格原胞的基矢如图所示取为

$$\boldsymbol{a}_1 = a\boldsymbol{i}, \boldsymbol{a}_2 = \frac{a}{2}\boldsymbol{i} + \frac{\sqrt{3}}{2}a\boldsymbol{j}.$$

其中$\boldsymbol{i}$和$\boldsymbol{j}$是相互垂直的单位矢量. 取单位矢量$\boldsymbol{k}$垂直于$\boldsymbol{i}$和$\boldsymbol{j}$，则$\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2$和$\boldsymbol{k}$构成的体积

$$\Omega = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2.$$

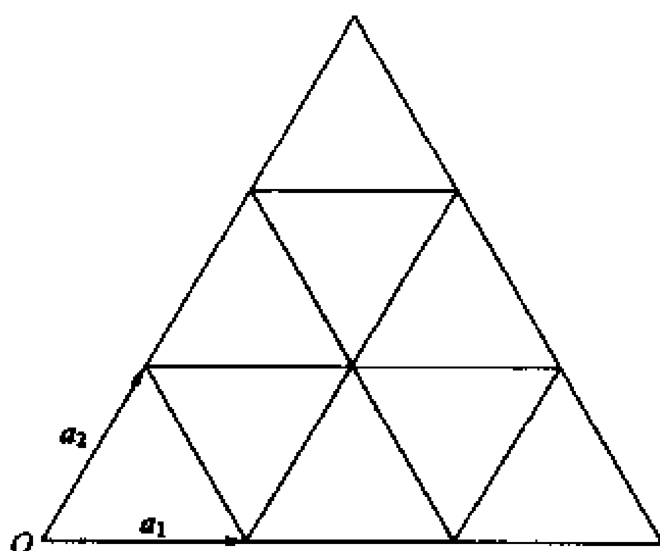


图5.12　平面正三角形结构原胞

倒格原胞的基矢为

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{k})}{\Omega}=\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{i}-\frac{2\pi}{\sqrt{3}\,a}\boldsymbol{j},$$

$$\boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi(\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{a}_1)}{\Omega}=\frac{4\pi}{\sqrt{3}\,a}\boldsymbol{j}.$$

(2) 选定一倒格点为原点，原点的最近邻倒格矢有6个，它们是

$$\pm\boldsymbol{b}_1,\pm\boldsymbol{b}_2,\pm(\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{b}_2).$$

这6个倒格矢的中垂线围成的区间构成了两部分，以原点为对称心的正六边形是第一布里渊区. 正六边形外的6个三角形部分是第二布里渊区，即图5.13中Ⅰ所示区间. 第一布里渊区内切圆的半径

$$k=\frac{|\boldsymbol{b}_2|}{2}=\frac{2\pi}{\sqrt{3}\,a}.$$

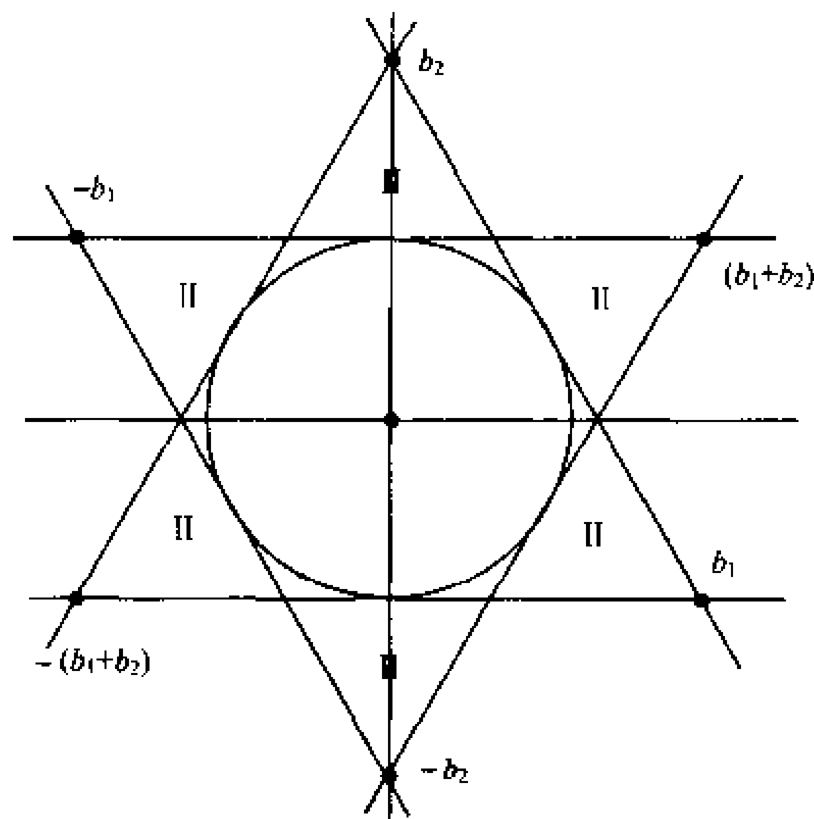


图5.13　第一和第二布里渊区、第一布里渊区内切圆

14. 已知某简立方晶体的晶格常数为a，其价电子的能带

$$E=A\cos(k_xa)\cos(k_ya)\cos(k_za)+B.$$

(1) 已测得带顶电子的有效质量$m^*=-\frac{\hbar^2}{2a^2}$，试求参数$A$；

(2) 求出能带宽度；

(3) 求出布里渊区中心点附近电子的状态密度.

[**解　答**]

一、假定A大于0

(1) 对于能带为

$$E=A\cos(k_xa)\cos(k_ya)\cos(k_za)+B$$

简单立方晶体中的电子，其能带顶在布里渊区中心. 在布里渊区中心，电子的有效质量为

$$m^* = \left(\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2}}\right)_{k_i=0} = \frac{\hbar^2}{-Aa^2}.$$

由此可知 $A=2$.

(2) 电子能带

$$E=2\cos(k_x a)\cos(k_y a)\cos(k_z a)+B$$

的能带底在

$$\left(\pm\frac{\pi}{a},\pm\frac{\pi}{a},\pm\frac{\pi}{a}\right)$$

处. 由带顶和带底的能量得知能带宽度为 4.

(3) 在布里渊区中心附近, $k\to 0$,

$$\begin{aligned} E &= 2\cos(k_x a)\cos(k_y a)\cos(k_z a)+B \\ &= 2\left[1-\frac{(k_x a)^2}{2}\right]\cdot\left[1-\frac{(k_x a)^2}{2}\right]\cdot\left[1-\frac{(k_x a)^2}{2}\right]+B \\ &= 2\left[1-\frac{(k_x a)^2}{2}-\frac{(k_y a)^2}{2}-\frac{(k_z a)^2}{2}\right]+B=2+B-a^2k^2. \end{aligned}$$

令 $E'=B+2-E$, 则上式化成

$$E'=a^2k^2.$$

可见在布里渊区中心附近, 等能面是球面. 因此, 能量 E' 和能量 $E'+\mathrm{d}E'$ 两等能面间的波矢空间体积为

$$\frac{V_c}{(2\pi)^3}4\pi k^2\mathrm{d}k.$$

相应的量子态数目

$$\mathrm{d}z=\frac{2V_c}{(2\pi)^3}4\pi k^2\mathrm{d}k=\frac{V_c}{2\pi^2a^3}(B+2-E)^{1/2}\mathrm{d}E'.$$

能态密度

$$N(E')=N(E)=\frac{V_c}{2\pi^2a^3}(B+2-E)^{1/2}.$$

二、假定 A 小于 0

(1) 对于能带为

$$E=A\cos(k_xa)\cos(k_ya)\cos(k_za)+B$$

简单立方晶体中的电子，其能带顶在第一布里渊区8个角顶处

$$\left(\pm\frac{\pi}{a},\pm\frac{\pi}{a},\pm\frac{\pi}{a}\right).$$

在这些点，电子的有效质量为

$$m^*=\left(\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k_i^2}}\right)_{k_i=\pm\frac{\pi}{a}}=\frac{\hbar^2}{Aa^2}.$$

由此可知$A=-2$.

(2) 电子在能带顶的能量

$$E=2+B.$$

在布里渊区中心能带底的能量

$$E=-2+B.$$

可见能带宽度为4.

(3) 在布里渊区中心附近，$k\to 0$，

$$E=-2\cos(k_xa)\cos(k_ya)\cos(k_za)+B$$

$$=-2\left[1-\frac{(k_xa)^2}{2}\right]\cdot\left[1-\frac{(k_ya)^2}{2}\right]\cdot\left[1-\frac{(k_za)^2}{2}\right]+B$$

$$=-2\left[1-\frac{(k_xa)^2}{2}-\frac{(k_ya)^2}{2}-\frac{(k_za)^2}{2}\right]+B=-2+B+a^2k^2.$$

令$E'=E+2-B$，则上式化成

$$E'=a^2k^2.$$

可见在布里渊区中心附近，等能面是球面. 因此，能量E'和能量$E'+\mathrm{d}E'$两等能面间的波矢空间体积为

$$\frac{V_c}{(2\pi)^3}4\pi k^2\mathrm{d}k.$$

相应的量子态数目

$$\mathrm{d}z=\frac{2V_c}{(2\pi)^3}4\pi k^2\mathrm{d}k=\frac{V_c}{2\pi^2a^3}(E+2-B)^{1/2}\mathrm{d}E'.$$

能态密度

$$N(E)=\frac{V_c}{2\pi^2a^3}(E+2-B)^{1/2}.$$

15. 设晶格常数为a，原子数为N的单价一维简单晶格中，第n格点上电子的几率振幅C_n满足方程

$$i\hbar\dot{C}=AC_n-BC_{n-1}-BC_{n+1},$$

其中A、B是常数，C_{n-1}、C_n和C_{n+1}为电子在第$n-1$、n和$n+1$格点上的几率振幅，求

(1) 电子的能量与波矢的关系；

(2) 带顶空穴及带底电子的有效质量；

(3) 求$A=0$时电子的能态密度；

(4) 求$T=0$时的费密能E_F^0.

［解　答］

(1) 设电子在第n个格点上的几率振幅为

$$C_n=C_0e^{i\left(kna-\frac{E}{\hbar}t\right)},$$

则电子在第$(n-1)$和$(n+1)$个格点上的几率振幅分别为

$$C_{n-1}=C_0e^{i\left(k(n-1)a-\frac{E}{\hbar}t\right)},$$

$$C_{n+1}=C_0e^{i\left(k(n+1)a-\frac{E}{\hbar}t\right)}.$$

将以上三式代入方程

$$i\hbar\dot{C}_n=AC_n-BC_{n-1}-BC_{n+1}$$

得到

$$i\hbar\left(-i\frac{E}{\hbar}\right)=A-Be^{-ika}-Be^{ika}.$$

电子的能量则为

$$E=A-2B\cos ka.$$

(2) $k=0$是电子的能带底，在能带底电子的有效质量

$$m^* = \left(\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}\right)_{k=0} = \frac{\hbar^2}{2Ba^2}.$$

$k=\pm\frac{\pi}{a}$是电子的能带顶,在能带顶电子的有效质量

$$m^* = \left(\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}\right)_{k=\pm\frac{\pi}{a}} = -\frac{\hbar^2}{2Ba^2}.$$

带顶空穴的有效质量则为

$$m_h^* = \frac{\hbar^2}{2Ba^2}$$

(3) 如图 5.14 所示,在 $E-E+\mathrm{d}E$ 能量区间波矢数目为

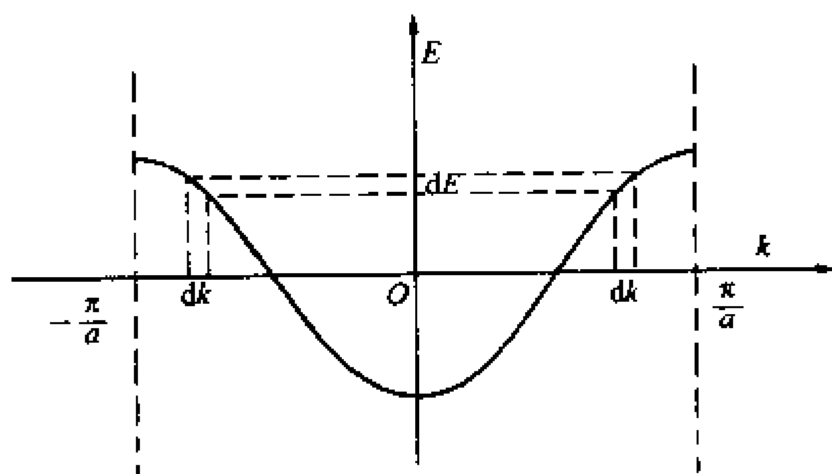


图5.14　能带曲线

$$\frac{Na}{2\pi}\cdot 2\mathrm{d}k.$$

相应的量子态数目

$$\mathrm{d}z = 2\frac{Na}{2\pi}\cdot 2\mathrm{d}k = \frac{2Na}{\pi}\cdot\frac{1}{\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}k}}\mathrm{d}E$$

$$= \frac{2Na}{\pi}\cdot\frac{1}{2Ba\sin ka}\mathrm{d}E = \frac{2N}{\pi}\cdot\frac{1}{\sqrt{4B^2-(A-E)^2}}\mathrm{d}E.$$

由此得到 $A=0$ 时的能态密度

$$N(E)=\left(\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}E}\right)_{A=0}=\frac{2N}{\pi}\cdot\frac{1}{\sqrt{4B^2-E^2}}.$$

(4) 晶体内有N个导电电子,在绝对零度时,这些电子都分布在费密能级及以下. 采用$A=0$时的能态密度, 得

$$N=\int_0^{E_F^0}N(E)\mathrm{d}E=\int_0^{E_F^0}\frac{N}{\pi B}\cdot\frac{1}{\sqrt{1-\left(\frac{E}{2B}\right)^2}}\mathrm{d}E.$$

利用积分公式

$$\int\frac{1}{\sqrt{1-x^2}}\mathrm{d}x=\sin^{-1}x,$$

得到

$$\frac{2}{\pi}\left[\sin^{-1}\left(\frac{E_F^0}{2B}\right)\right]=1,$$

$$\sin\left(\frac{\pi}{2}\right)=\frac{E_F^0}{2B},$$

$$E_F^0=2B.$$

16. 设有一维晶体,原胞基矢$\boldsymbol{a}_1=a\boldsymbol{i}$,$\boldsymbol{b}=b\boldsymbol{j}$,且,$b=\sqrt{3}a$ 晶格的周期势为

$$V(x,y)=-2V_0\left(\cos\frac{2\pi}{a}x+\cos\frac{2\pi}{b}y\right),$$

(1) 画出第一、第二布里渊区;

(2) 以近自由电子模型求$E(k_x,0)$的第一能带与$E(0,k_y)$的第二能带交迭的条件;

(3) 若电子的波矢$\boldsymbol{k}=\left(\frac{\pi}{a},\frac{\pi}{b}\right)$,求引起电子强烈散射的晶列指数.

[解　答]

(1) 由已知条件可得出倒格子原胞基矢

$$\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{i},\boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi}{b}\boldsymbol{j}.$$

坐标原点的格点有4个最近邻，它们是$\boldsymbol{b}_1,\boldsymbol{b}_2,-\boldsymbol{b}_1,-\boldsymbol{b}_2$. 它们的中垂线围成的区间就是第一布里渊区. 坐标原点的格点有4个次近邻，它们是$\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{b}_2,\boldsymbol{b}_1-\boldsymbol{b}_2,-\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{b}_2,-\boldsymbol{b}_1-\boldsymbol{b}_2$. 它们的中垂线和第一布里渊区边界围成的区间即是第二布里渊区. 图5.15示出了第一布里渊区和第二布里渊区的分布.

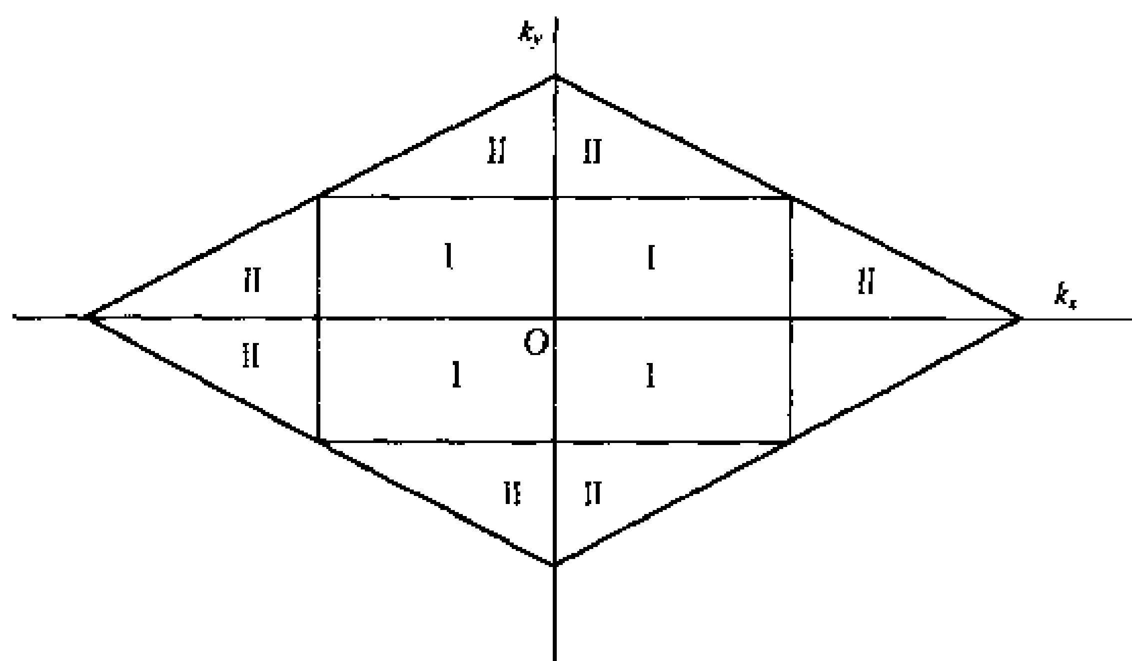


图5.15　第一布里渊区和第二布里渊区

(2) $E(k_x,0)$的第一能带顶的能量为

$$E_{A-}=\frac{\hbar^2\left(\frac{\pi}{a}\right)^2}{2m}-\frac{E_{gA}}{2}$$

其中E_{gA}是k_x方向第一能带与第二能带间的能隙. $E(0,k_y)$的第二能带底的能量为

$$E_{B+}=\frac{\hbar^2\left(\frac{\pi}{b}\right)^2}{2m}+\frac{E_{gB}}{2}.$$

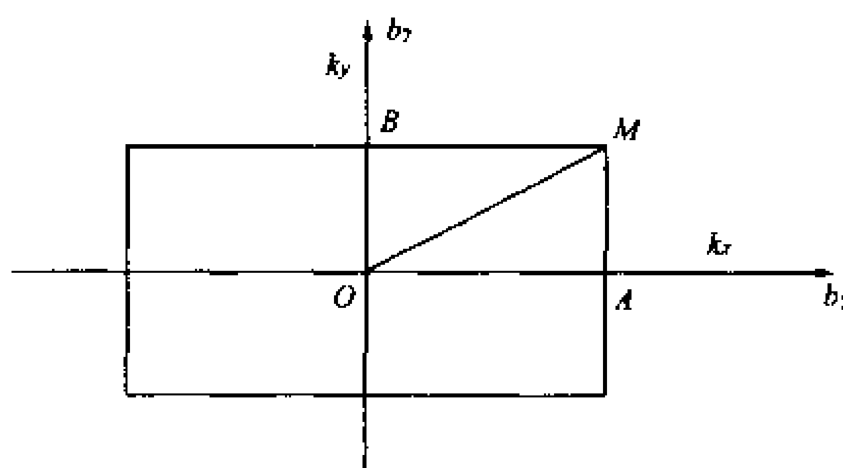


图5.16　第一布里渊区

其中E_{gB}是k_y方向第一能带与第二能带间的能隙. $E(0,k_y)$的第二能带与$E(k_x,0)$的第一能带交迭的条件是

$$E_{A-}-E_{B+}=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\left(\frac{\pi}{a}\right)^2-\left(\frac{\pi}{b}\right)^2\right)-\left(\frac{E_{gA}}{2}+\frac{E_{gB}}{2}\right)>0.$$

即交迭的条件是

$$\frac{2\pi^2\hbar^2}{3ma^2}>E_{gA}+E_{gB}.$$

当电子所处的点是两个或两个以上布里渊区边界交汇的点，求电子的能隙必须应用平面波方法的中心方程求解. 当电子所处的点不是布里渊区边界交汇的点，求电子的能隙(E_{gA}和E_{gB}即是此种情况)可直接采用以下方法(也是由中心方程求得的)：

$$E_{gA}=2|V(\boldsymbol{K}_A)|,$$

其中$\boldsymbol{K}_A$是与过A点的第一布里渊区边界垂直的倒格矢，且该边界是$\boldsymbol{K}_A$的中垂面. 由于满足该条件的倒格矢

$$\boldsymbol{K}_A=\boldsymbol{b}_1=\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{i},$$

所以求出$V(\boldsymbol{K}_A)$即求得E_{gA}，而$V(\boldsymbol{K}_A)$是周期势场付里叶级数的系数. 由

$$V(x,y)=-2V_0\left(\cos\frac{2\pi}{a}x+\cos\frac{2\pi}{b}y\right)$$

$$=-V_0\left(e^{i\left(\frac{2\pi}{a}i\right)\cdot r}+e^{-i\left(\frac{2\pi}{a}i\right)\cdot r}+e^{i\left(\frac{2\pi}{b}j\right)\cdot r}+e^{-i\left(\frac{2\pi}{b}j\right)\cdot r}\right)$$

可求得

$$V(\boldsymbol{K}_A)=-V_0,E_{gA}=2V_0$$

而

$$E_{gB}=2\left|V(\boldsymbol{K}_B)\right|,$$

与$\boldsymbol{K}_A$相类同

$$\boldsymbol{K}_B=\boldsymbol{b}_2=\frac{2\pi}{b}\boldsymbol{j},$$

所以求出$V(\boldsymbol{K}_B)$即求得E_{gB},而$V(\boldsymbol{K}_B)$是周期势场付里叶级数的系数. 由周期势场付里叶级数的展式得

$$V(\boldsymbol{K}_B)=-V_0,E_{gB}=2V_0.$$

于是,$E(0,k_y)$的第二能带与$E(k_x,0)$的第一能带交迭的条件是

$$\frac{\pi^2\hbar^2}{3ma^2}>2V_0.$$

(3) 若电子的波矢$\boldsymbol{k}$末端落在了布里渊区边界上,则$\boldsymbol{k}$满足

$$\boldsymbol{K}_n\cdot\left(\boldsymbol{k}+\frac{\boldsymbol{K}_n}{2}\right)=0.$$

设$\boldsymbol{K}_n=p\boldsymbol{i}+q\boldsymbol{j}$,将$\boldsymbol{K}_n$和$\boldsymbol{k}=\frac{\pi}{a}\boldsymbol{i}+\frac{\pi}{b}\boldsymbol{j}$一并代入上式,得到

$$\frac{\pi}{a}p+\frac{p^2}{2}=0,\frac{\pi}{b}q+\frac{q^2}{2}=0,$$

即

$$p=0,-\frac{2\pi}{a};q=0,-\frac{2\pi}{b}.$$

由上式可得$\boldsymbol{K}_n$的三个解

$$\boldsymbol{K}_{n1}=-\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{i},\boldsymbol{K}_{n2}=-\frac{2\pi}{b}\boldsymbol{j},\boldsymbol{K}_{n3}=-\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{i}-\frac{2\pi}{a}\boldsymbol{j}.$$

上式说明,过$\boldsymbol{k}=\frac{\pi}{a}\boldsymbol{i}+\frac{\pi}{b}\boldsymbol{j}$末端有三个布里渊区边界,它们分别与$\boldsymbol{K}_{n1}$,$\boldsymbol{K}_{n2}$,$\boldsymbol{K}_{n3}$垂直. 这一点从第一布里渊区和第二布里渊区的分布

图即可看出.

引起电子产生强烈散射的晶面(列)与布里渊区边界平行,即与$\boldsymbol{K}_{n1}$,$\boldsymbol{K}_{n2}$,$\boldsymbol{K}_{n3}$垂直. 设与$\boldsymbol{K}_{n1}$,$\boldsymbol{K}_{n2}$,$\boldsymbol{K}_{n3}$垂直的晶列为$\boldsymbol{R}=s\boldsymbol{a}_1+t\boldsymbol{a}_2$,由$\boldsymbol{K}_{n1}\cdot\boldsymbol{R}=0$,$\boldsymbol{K}_{n2}\cdot\boldsymbol{R}=0$和$\boldsymbol{K}_{n3}\cdot\boldsymbol{R}=0$得出引起电子产生强烈散射的晶列的指数分别为[010]、[100]和[1 $\bar{1}$0].

17. 假定波函数$\psi_k(x)=\mathrm{e}^{ikx}u(x)$中$u(x)$因子不显含波矢$k$,以$N$个原子构成的一维原子为例,证明万尼尔函数具有定域性.

[解　答]

由《固体物理教程》(5.50)式可知,一维晶格的万尼尔函数为

$$W_a(na,x)=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k \mathrm{e}^{-ikna}\psi_a(k,x).$$

按照布洛赫定理,晶体中电子的波函数

$$\psi_a(k,x)=\mathrm{e}^{ikx}u_a(k,x).$$

上式中调制因子$u_a(k,x)$是晶格的周期函数. 将波函数代入万尼尔函数得

$$W_a(na,x)=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k \mathrm{e}^{ik(x-na)}u_a(k,x).$$

若调制因子$u_a(k,x)$不显含波矢k,则上式化为

$$W_a(na,x)=\frac{1}{\sqrt{N}}u_a(x)\sum_k \mathrm{e}^{ik(x-na)}.$$

上式中

$$k=\frac{l}{N}\left(\frac{2\pi}{a}\right),-\frac{N}{2}<l\leqslant\frac{N}{2}.$$

解法一:

令

$$l=h-\frac{N}{2},$$

万尼尔函数化成

$$W_a(na,x) = \frac{1}{\sqrt{N}}u_a(x)\sum_k e^{ik(x-na)} = \frac{1}{\sqrt{N}}u_a(x)\sum_l e^{i\frac{l}{N}\left(\frac{2\pi}{a}\right)(x-na)}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}}u_a(x)\sum_{h=1}^{N} e^{i\frac{(h-N/2)}{N}\left(\frac{2\pi}{a}\right)(x-na)}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}}u_a(x)e^{-i\left(\frac{\pi}{a}\right)(x-na)}\sum_{h=1}^{N} e^{i\frac{h}{N}\left(\frac{2\pi}{a}\right)(x-na)}.$$

上式最后求和是一等比级数前 N 项的和，所以

$$W_a(na,x) = \frac{1}{\sqrt{N}}u_a(x)e^{-i\left(\frac{\pi}{a}\right)(x-na)}\sum_{h=1}^{N} e^{i\frac{h}{N}\left(\frac{2\pi}{a}\right)(x-na)}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}}u_a(x)e^{-i\left(\frac{\pi}{a}\right)(x-na)}\cdot\frac{e^{i\left(\frac{2\pi}{Na}\right)(x-na)}\left(1-e^{i\left(\frac{2\pi}{a}\right)(x-na)}\right)}{1-e^{i\left(\frac{2\pi}{Na}\right)(x-na)}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}}u_a(x)\cdot\frac{\left(e^{i\left(\frac{\pi}{a}\right)(x-na)}-e^{-i\left(\frac{\pi}{a}\right)(x-na)}\right)}{1-e^{-i\left(\frac{2\pi}{Na}\right)(x-na)}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}}u_a(x)\cdot\frac{2i\sin\frac{\pi}{a}(x-na)}{1-e^{-i\left(\frac{2\pi}{Na}\right)(x-na)}}.$$

由上式可知，当 $x=n'a, n'\neq n$ 时

$$W_a(na,n'a)=0;$$

当 $x\to na$ 时，利用 $y\to 0, e^y\approx 1+y$，得到万尼尔函数最大值

$$W_a(na,na)=\sqrt{N}u_a(x).$$

可见万尼尔函数具有定域性.

解法二：

由于原子数 N 是一个很大的数目，波矢 k 的取值可看成准连续的，所以万尼尔函数

$$W_a(na,x) = \frac{1}{\sqrt{N}}u_a(x)\sum_k e^{ik(x-na)}$$

的求和项可化成积分，即

$$W_a(na,x) = \frac{1}{\sqrt{N}}u_a(x)\int_{-\pi/a}^{\pi/a} e^{ik(x-na)}\left(\frac{Na}{2\pi}dk\right)$$

$$=\sqrt{N}u_a(x)\frac{e^{i\frac{\pi}{a}(x-na)}-e^{-i\frac{\pi}{a}(x-na)}}{i\frac{2\pi}{a}(x-na)}=\sqrt{N}u_a(x)\frac{\sin\frac{\pi}{a}(x-na)}{\frac{\pi}{a}(x-na)}.$$

由上式可知，当 $x=n'a, n'\neq n$ 时

$$W_a(na, n'a)=0;$$

当 $x\to na$ 时，得到万尼尔函数峰值

$$W_a(na, na)=\sqrt{N}u_a(x).$$

可见万尼尔函数具有定域性.

18. 一维晶格，周期势为

$$V(x)=-\sum_{n=1}^{N}A\delta(x-na),$$

其中 $\delta(x-na)$ 为 δ 函数. 孤立原子中 s 态电子的波函数

$$\varphi_s^{at}(x-na)=\alpha^{1/2}e^{-\alpha|x-na|},$$

求晶格中 s 态电子的能带.

[**解　答**]

从已知条件看，周期势场仅仅在格点处有很大的负值，稍稍偏离格点，周期势场的值就趋于0. 根据周期势场的这一特点可以断定，晶格中的电子被束缚在格点附近的几率远远大于它在偏离格点处的几率，也就是说，本题是典型的紧束缚模型. 用紧束缚方法处理晶格的 s 态电子，当只计及最近邻格点的相互作用时，由《固体物理教程》(5.60)式，其能带表示式为

$$E_s(k)=E_s^{at}-C_s-J_s\sum_n e^{ik\cdot R_n}, \quad R_n \text{ 是最近邻格矢},$$

其中积分

$$C_s=-\int_{Na}\varphi_s^{at*}(x)[V(x)-V^{at}(x)]\varphi_s^{at}(x)dx$$

是将参考格点取为原点. 如果取参考格点为 $x=n'a$，则有

$$C_s=-\int_{Na}\varphi_s^{at*}(x-n'a)\left[-\sum_{n=1}^{N}A\delta(x-na)+A\delta(x-n'a)\right]$$
$$\varphi_s^{at}(x-n'a)\mathrm{d}x$$
$$=-\int_{Na}\varphi_s^{at*}(x-n'a)\left[-\sum_{n\neq n'}A\delta(x-na)\right]\varphi_s^{at}(x-n'a)\mathrm{d}x.$$

根据δ函数的性质可知,上式积分$C_s=0$. 而积分

$$J_s=-\int_{Na}\varphi_s^{at*}(x-n'a)$$
$$\left[-\sum_{n=1}^{N}A\delta(x-na)+A\delta(x-n'a-a)\right]\varphi_s^{at}(x-n'a-a)\mathrm{d}x$$
$$=-\int_{Na}\varphi_s^{at*}(x-n'a)\left[-\sum_{n\neq(n'+1)}A\delta(x-na)\right]\varphi_s^{at}(x-n'a-a)\mathrm{d}x$$
$$=-\alpha\int_{Na}\mathrm{e}^{-\alpha|x-n'a|}\left[-A\delta(x-n'a)\right]\mathrm{e}^{-\alpha|x-n'a-a|}\mathrm{d}x=\alpha A\mathrm{e}^{-\alpha a}.$$

假设x轴是水平方向,在上式积分中只取了参考格点右边的最近邻格点,取左边的最近邻格点也有同样的结果. 由参考格点左右两个最近邻,又得

$$\sum_n \mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_n}=\mathrm{e}^{ika}+\mathrm{e}^{-ika}=2\cos ka.$$

于是s态电子的能带

$$E(k)=E_s^{at}-2A\alpha\mathrm{e}^{-\alpha a}\cos ka.$$

19. 证明迪·阿哈斯—范·阿耳芬效应的周期为

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right)=\frac{2\pi e}{\hbar S},$$

其中S是$k_z=0$的平面在费密球上所截出的面积.

[解 答]

由热力学可知,当磁感应强度B增加$\mathrm{d}B$时,磁场H所作的功

$$\mathrm{d}U=V_cH\mathrm{d}B,$$

即系统内能的微分

$$\frac{\partial U}{\partial B}=V_c H,\tag{1}$$

其中V_c是晶体体积.

由电磁学可知,磁感应强度、磁场和磁化率χ的关系是

$$1+\chi=\frac{B}{\mu_0 H}.\tag{2}$$

由(1),(2)两式可得

$$\chi=\frac{V_c B}{\mu_0\dfrac{\partial U}{\partial B}}-1.\tag{3}$$

其中μ_0是真空中的磁导率. 由上式可以看出,磁化率随磁场的倒数作振荡,应是系统内能的微商$\partial U/\partial B$随$1/B$作振荡的反映.

我们知道,当不存在磁场时,能态在波矢空间分布是均匀的,当由磁场存在时,能态重新分布,磁场的作用使电子的量子态高度简并,此时电子的状态密度为

$$N(E)=\sum_{n=0}^{l}\frac{V_c\hbar\omega_c}{8\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left[E-\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c\right]^{-1/2}.\tag{4}$$

令

$$\frac{V_c\hbar\omega_c}{8\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}=a,\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c=b_n,\tag{5}$$

则电子系统的能量

$$\begin{aligned}U&=\int_0^{E_F}EN(E)\mathrm{d}E=\sum_{n=0}^{l}\int_0^{E_F}\frac{aE\mathrm{d}E}{[E-b_n]^{1/2}}\\&=\sum_{n=0}^{l}\left\{\frac{2}{3}a[E_F-b_n]^{3/2}-\frac{2}{3}a(b_n)^{3/2}\right\}\\&\quad+\sum_{n=0}^{l}\left\{2ab_n\sqrt{E_F-b_n}-2a(b_n)^{3/2}\right\}.\end{aligned}\tag{6}$$

对上式求微商

$$\frac{\partial U}{\partial B}=\sum_{n=0}^{l}\left\{\frac{2}{3}\left[\frac{\partial a}{\partial B}(E_F-b_n)^{3/2}-\frac{3}{2}a(b_n)^{1/2}\frac{\partial b_n}{\partial B}\right]\right.$$

$$-\frac{2}{3}\left[\frac{\partial a}{\partial B}(b_n)^{3/2}+\frac{3}{2}a(b_n)^{1/2}\frac{\partial b_n}{\partial B}\right]\Bigg\}+\sum_{n=0}^{l}$$

$$\left\{2\left[\frac{\partial a}{\partial B}\cdot b_n\cdot\sqrt{E_F-b_n}+a\cdot\frac{\partial b_n}{\partial B}\cdot\sqrt{E_F-b_n}-a\cdot b_n\cdot\right.\right.$$

$$\left.\frac{\partial b_n/\partial B}{\sqrt{E_F-b_n}}\right]-2\left[\frac{\partial a}{\partial B}\cdot(b_n)^{3/2}+\frac{3}{2}a(b_n)^{1/2}\frac{\partial b_n}{\partial B}\right]\Bigg\}. \tag{7}$$

因为

$$b_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c=\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar eB}{m},$$

所以

$$\frac{\partial b_n}{\partial B}=\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar e}{m}. \tag{8}$$

(7)式中有一项为

$$-\sum_{n=0}^{l}\frac{2ab_n(\partial b_n/\partial B)}{\sqrt{E_F-b_n}}=\frac{-2ab_n\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar e}{m\sqrt{E_F-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar eB}{m}}} \tag{9}$$

可见，每当

$$\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar eB}{m}=E_F$$

时，$\partial U/\partial B$ 将成为极大值，磁化率 χ 将变成极小值. 设 $B=B_t$ 时

$$\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar eB_t}{m}=E_F \tag{10}$$

对应磁化率的一个极小值，相邻的一个极小值对应 $B=B_{t+1}$

$$\left(n-1+\frac{1}{2}\right)\frac{\hbar eB_{t+1}}{m}=E_F, \tag{11}$$

其中我们假设 B_{t+1}大于 B_t. 由以上两式可得

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right)=\frac{1}{B_i}-\frac{1}{B_{i+1}}=\frac{e\hbar}{mE_F}. \tag{12}$$

上式的$\Delta\left(\frac{1}{B}\right)$是一个固定的常量，这说明，每当两个$\frac{1}{B}$的间距（周期）等于这一常量$\frac{e\hbar}{mE_F}$时，磁化率曲线就多一个极小．也就是说，磁化率以磁场倒数$\left(\frac{1}{B}\right)$作振荡．

因为$k_z=0$的平面在费密球上截得的圆面积

$$S=\pi k_F^2,$$

费密能

$$E_F=\frac{\hbar^2k_F^2}{2m},$$

所以有

$$\Delta\left(\frac{1}{B}\right)=\frac{2\pi e}{\hbar S}.$$

20. 从$E=E_0$到$E=E_F$能带都为

$$E=E_0+\frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{k_x^2}{m_x}+\frac{k_y^2}{m_y}+\frac{k_z^2}{m_z}\right),$$

其中m_x、m_y和m_z都是大于零的常数．求电子的能态密度

$$N(E_F)=\frac{3V_cn}{2(E_F-E_0)},$$

其中n为单位体积内的电子数．

[解　答]

由已知条件可将波矢空间内电子能带满足的方程化为

$$\frac{k_x^2}{\frac{2m_x(E-E_0)}{\hbar^2}}+\frac{k_y^2}{\frac{2m_y(E-E_0)}{\hbar^2}}+\frac{k_z^2}{\frac{2m_z(E-E_0)}{\hbar^2}}=1.$$

将上式与椭球公式

$$\frac{x^2}{a^2}+\frac{y^2}{b^2}+\frac{z^2}{c^2}=1$$

比较可知，在波矢空间内电子的等能面是一椭球面，与椭球的体积

$$\frac{4}{3}\pi abc$$

比较可得到，能量为E的等能面围成的椭球体积

$$\tau=\frac{4}{3}\pi\frac{2}{\hbar^3}\sqrt{2m_xm_ym_z}(E-E_0)^{3/2}.$$

由上式可得

$$\mathrm{d}\tau=\frac{4\pi}{\hbar^3}\sqrt{2m_xm_ym_z}(E-E_0)^{1/2}\mathrm{d}E.$$

能量区间$E\to E+\mathrm{d}E$内电子的状态数目

$$\mathrm{d}z=2\frac{V_c}{(2\pi)^3}\mathrm{d}\tau=\frac{V_c}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2m_xm_ym_z}(E-E_0)^{1/2}\mathrm{d}E.$$

V_c是晶体体积. 电子的能态密度

$$N(E)=\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}E}=\frac{V_c}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2m_xm_ym_z}(E-E_0)^{1/2}.$$

设电子的浓度为n，则E_0—E_F区间的电子总数为V_cn，且

$$V_cn=\int_{E_0}^{E_F}N(E)\mathrm{d}E=\frac{V_c}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2m_xm_ym_z}\,\frac{2}{3}(E_F-E_0)^{3/2}.$$

将上式与能态密度

$$N(E_F)=\frac{V_c}{\pi^2\hbar^3}\sqrt{2m_xm_ym_z}(E_F-E_0)^{1/2}$$

比较，得

$$N(E_F)=\frac{3V_cn}{2(E_F-E_0)}.$$

21. 证明

$$\frac{1}{N\Omega}\int_{N\Omega} e^{i(K_n-K_m)\cdot r}\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \delta_{K_n,K_m}.$$

［解　答］

当 $\boldsymbol{K}_n=\boldsymbol{K}_m$ 时，公式

$$\frac{1}{N\Omega}\int_{N\Omega} e^{i(K_n-K_m)\cdot r}\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \delta_{K_n,K_m}$$

成立.

当 $\boldsymbol{K}_n\neq\boldsymbol{K}_m$，设 $\boldsymbol{K}_n-\boldsymbol{K}_m=\boldsymbol{K}_l=K_{lx}\boldsymbol{i}+K_{ly}\boldsymbol{j}+K_{lz}\boldsymbol{k}=l_1\boldsymbol{b}_1+l_2\boldsymbol{b}_2+l_3\boldsymbol{b}_3$，

$$N\Omega=L_xL_yL_z,$$

$$L_x\boldsymbol{i}=p_1\boldsymbol{a}_1+p_2\boldsymbol{a}_2+p_3\boldsymbol{a}_3,$$

其中 L_x, L_y, L_z 分别为晶体在 x, y, z 方向的长度，$\boldsymbol{b}_1, \boldsymbol{b}_2, \boldsymbol{b}_3$ 是倒格子原胞基矢，$\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$ 是正格子原胞基矢，$l_1, l_2, l_3, p_1, p_2, p_3$ 是整数. 于是进一步得到

$$\frac{1}{N\Omega}\int_{N\Omega} e^{i(K_n-K_m)\cdot r}\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \frac{1}{L_xL_yL_z}\int_0^{L_x}\int_0^{L_y}\int_0^{L_z} e^{i(K_{lx}x+K_{ly}y+K_{lz}z)}\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z.$$

由

$$\boldsymbol{K}_l\cdot(L_x\boldsymbol{i})=K_{lx}L_x=2\pi(p_1l_1+p_2l_2+p_3l_3)=2\mu\pi$$

可知，$K_{lx}L_x$ 是 2π 的整数(μ)倍. 不难得到

$$\frac{1}{L_x}\int_0^{L_x} e^{iK_{lx}x}\mathrm{d}x = \frac{1}{L_x}\left.\frac{e^{iK_{lx}x}}{iK_{lx}}\right|_0^{L_x} = \frac{e^{iK_{lx}L_x}-1}{L_xiK_{lx}} = 0.$$

由此得证

$$\frac{1}{N\Omega}\int_{N\Omega} e^{i(K_n-K_m)\cdot r}\mathrm{d}\boldsymbol{r} = \delta_{K_n,K_m}.$$

22. 证明

$$\frac{1}{N}\sum_{k} e^{ik(R_{n'}-R_n)} = \delta_{R_{n'},R_n}.$$

［解　答］

当 $\boldsymbol{R}_{n'}=\boldsymbol{R}_n$ 时，因 $\boldsymbol{k}$ 的取值个数为 N 个，所以公式

$$\frac{1}{N}\sum_{k}\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_{n'}-\boldsymbol{R}_{n})}=\delta_{\boldsymbol{R}_{n'},\boldsymbol{R}_{n}}$$

成立.

当 $\boldsymbol{R}_{n'}\neq\boldsymbol{R}_{n}$，设 $\boldsymbol{R}_{n'}-\boldsymbol{R}_{n}=\boldsymbol{R}_{p}=p_1\boldsymbol{a}_1+p_2\boldsymbol{a}_2+p_3\boldsymbol{a}_3$，并将

$$\boldsymbol{k}=\frac{l_1}{N_1}\boldsymbol{b}_1+\frac{l_2}{N_2}\boldsymbol{b}_2+\frac{l_3}{N_3}\boldsymbol{b}_3$$

代入下式，得

$$\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_{n'}-\boldsymbol{R}_{n})=\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_{p}=2\pi\left(\frac{p_1l_1}{N_1}+\frac{p_2l_2}{N_2}+\frac{p_3l_3}{N_3}\right),$$

其中 N_1,N_2,N_3 分别是 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$ 方向晶体的原胞数目．于是

$$\begin{aligned}\sum_{k}\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_{n'}-\boldsymbol{R}_{n})}&=\sum_{l_1l_2l_3}\mathrm{e}^{i2\pi\left(\frac{p_1l_1}{N_1}+\frac{p_2l_2}{N_2}+\frac{p_3l_3}{N_3}\right)}\\&=\sum_{l_1}\sum_{l_2}\sum_{l_3}\mathrm{e}^{i2\pi\frac{p_1l_1}{N_1}}\cdot\mathrm{e}^{i2\pi\frac{p_2l_2}{N_2}}\cdot\mathrm{e}^{i2\pi\frac{p_3l_3}{N_3}},\end{aligned}$$

其中

$$-\frac{N_j}{2}<l_j\leqslant\frac{N_j}{2},\ j=1,2,3.$$

令 $l_j=h_j-\frac{N_j}{2}$，则

$$\sum_{l_j}\mathrm{e}^{i2\pi\frac{p_jl_j}{N_j}}=\sum_{h_j=1}^{N_j}\mathrm{e}^{i2\pi\frac{p_j\left(h_j-\frac{N_j}{2}\right)}{N_j}}=\pm\sum_{h_j=1}^{N_j}\mathrm{e}^{i2\pi\frac{p_jh_j}{N_j}}.$$

上式是等比级数前 N_j 项的和，于是

$$\sum_{h_j=1}^{N_j}\mathrm{e}^{i2\pi\frac{p_jh_j}{N_j}}=\frac{\mathrm{e}^{i2\pi\frac{p_j}{N_j}}\cdot\left(1-\mathrm{e}^{i2\pi\frac{p_jN_j}{N_j}}\right)}{1-\mathrm{e}^{i2\pi\frac{p_j}{N_j}}}=0.$$

由此得证

$$\frac{1}{N}\sum_{k}\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}_{n'}-\boldsymbol{R}_{n})}=\delta_{\boldsymbol{R}_{n'},\boldsymbol{R}_{n}}.$$

23. 证明 $\frac{1}{N}\sum_{n} e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{R}_n} = \delta_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_m}$.

[解　答]

因为

$$\boldsymbol{K}_m = m_1\boldsymbol{b}_1 + m_2\boldsymbol{b}_2 + m_3\boldsymbol{b}_3,$$

$$\boldsymbol{R}_n = n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3,$$

$$\boldsymbol{K}_m \cdot \boldsymbol{R}_n = 2\mu\pi,$$

所以

$$\frac{1}{N}\sum_{n} e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{R}_n} = \frac{1}{N}\sum_{n} e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{R}_n} \cdot e^{-i(\boldsymbol{K}_m\cdot\boldsymbol{R}_n)} = \frac{1}{N}\sum_{n} e^{i[\boldsymbol{k}'-(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_m)]\cdot\boldsymbol{R}_n}.$$

当 $\boldsymbol{k}'=\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_m$ 时，因为 $\boldsymbol{R}_n$ 的取值个数为 N 个，所以由上式得

$$\frac{1}{N}\sum_{n} e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{R}_n} = \frac{1}{N}\sum_{n} e^{i[\boldsymbol{k}'-(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_m)]\cdot\boldsymbol{R}_n} = \frac{1}{N}\sum_{n} e^{0} = 1 = \delta_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_m}.$$

当 $\boldsymbol{k}' \neq \boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_m$，设

$$\boldsymbol{k}' = \frac{l_1'}{N_1}\boldsymbol{b}_1 + \frac{l_2'}{N_2}\boldsymbol{b}_2 + \frac{l_3'}{N_3}\boldsymbol{b}_3$$

$$\boldsymbol{k} = \frac{l_1}{N_1}\boldsymbol{b}_1 + \frac{l_2}{N_2}\boldsymbol{b}_2 + \frac{l_3}{N_3}\boldsymbol{b}_3,$$

$$\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}'' = \frac{p_1}{N_1}\boldsymbol{b}_1 + \frac{p_2}{N_2}\boldsymbol{b}_2 + \frac{p_3}{N_3}\boldsymbol{b}_3,$$

$$\boldsymbol{k}'' \cdot \boldsymbol{R}_n = 2\pi\left(\frac{p_1 n_1}{N_1} + \frac{p_2 n_2}{N_2} + \frac{p_3 n_3}{N_3}\right)$$

则有

$$\begin{aligned}\frac{1}{N}\sum_{n} e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{R}_n} &= \frac{1}{N}\sum_{n} e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{R}_n} \cdot e^{-i\boldsymbol{K}_m\cdot\boldsymbol{R}_n} \\ &= \frac{1}{N}\sum_{n} e^{i[\boldsymbol{k}'-(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_m)]\cdot\boldsymbol{R}_n}. \\ &= \frac{1}{N}\sum_{n} e^{i\boldsymbol{k}''\cdot\boldsymbol{R}_n} \\ &= \frac{1}{N}\sum_{n_1 n_2 n_3} e^{i2\pi\left(\frac{p_1 n_1}{N_1}+\frac{p_2 n_2}{N_2}+\frac{p_3 n_3}{N_3}\right)}\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{n_1}\sum_{n_2}\sum_{n_3} e^{i2\pi\frac{p_1 n_1}{N_1}} \cdot e^{i2\pi\frac{p_2 n_2}{N_2}} \cdot e^{i2\pi\frac{p_3 n_3}{N_3}}.$$

因为

$$-\frac{N_j}{2} < p_j \leqslant \frac{N_j}{2}, j = 1, 2, 3$$

$$\sum_{n_j} e^{i2\pi\frac{p_j n_j}{N_j}} = \sum_{n_j=1}^{N_j} e^{i2\pi\frac{p_j n_j}{N_j}} = \frac{e^{i2\pi\frac{p_j}{N_j}} \cdot \left(1 - e^{i2\pi\frac{p_j N_j}{N_j}}\right)}{1 - e^{i2\pi\frac{p_j}{N_j}}} = 0,$$

所以由此得证

$$\frac{1}{N}\sum_{n} e^{i(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k})\cdot\boldsymbol{R}_n} = \delta_{\boldsymbol{k}', \boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_m}.$$

第六章 自由电子论和电子的输运性质

思 考 题

1. 如何理解电子分布函数$f(E)$的物理意义是：能量为E的一个量子态被电子所占据的平均几率？

[解 答]

金属中的价电子遵从费密-狄拉克统计分布，温度为T时，分布在能级E上的电子数目

$$n=\frac{g}{e^{(E-E_F)/k_BT}+1},$$

g为简并度，即能级E包含的量子态数目．显然，电子分布函数

$$f(E)=\frac{1}{e^{(E-E_F)/k_BT}+1}$$

是温度T时，能级E的一个量子态上平均分布的电子数．因为一个量子态最多由一个电子所占据，所以$f(E)$的物理意义又可表述为：能量为E的一个量子态被电子所占据的平均几率．

2. 绝对零度时，价电子与晶格是否交换能量？

[解 答]

晶格的振动形成格波，价电子与晶格交换能量，实际是价电子

与格波交换能量．格波的能量子称为声子，价电子与格波交换能量可视为价电子与声子交换能量．频率为ω_i的格波的声子数

$$n_i=\frac{1}{e^{\hbar\omega_i/k_BT}-1}.$$

从上式可以看出，绝对零度时，任何频率的格波的声子全都消失．因此，绝对零度时，价电子与晶格不再交换能量．

3．你是如何理解绝对零度时和常温下电子的平均动能十分相近这一点的？

［解　答］

自由电子论只考虑电子的动能．在绝对零度时，金属中的自由（价）电子，分布在费密能级及其以下的能级上，即分布在一个费密球内．在常温下，费密球内部离费密面远的状态全被电子占据，这些电子从格波获取的能量不足以使其跃迁到费密面附近或以外的空状态上，能够发生能态跃迁的仅是费密面附近的少数电子，而绝大多数电子的能态不会改变．也就是说，常温下电子的平均动能与绝对零度时的平均动能十分相近．

4．晶体膨胀时，费密能级如何变化？

［解　答］

费密能级

$$E_F^0=\frac{\hbar^2}{2m}(3n\pi^2)^{2/3},$$

其中n是单位体积内的价电子数目．晶体膨胀时，体积变大，电子数目不变，n变小，费密能级降低．

5．为什么温度升高，费密能反而降低？

［解　答］

当$T\neq 0$K 时，有一半量子态被电子所占据的能级即是费密能

级．除了晶体膨胀引起费密能级降低外，温度升高，费密面附近的电子从格波获取的能量就越大，跃迁到费密面以外的电子就越多，原来有一半量子态被电子所占据的能级上的电子就少于一半，有一半量子态被电子所占据的能级必定降低．也就是说，温度升高，费密能反而降低．

6. 为什么价电子的浓度越大，价电子的平均动能就越大？

［解　答］

由于绝对零度时和常温下电子的平均动能十分相近，我们讨论绝对零度时电子的平均动能与电子浓度的关系．

价电子的浓度越大，价电子的平均动能就越大，这是金属中的价电子遵从费密－狄拉克统计分布的必然结果．在绝对零度时，电子不可能都处于最低能级上，而是在费密球中均匀分布．由《固体物理教程》(6.4)式

$$k_F^0=(3n\pi^2)^{1/3}$$

可知，价电子的浓度越大费密球的半径就越大，高能量的电子就越多，价电子的平均动能就越大．这一点从《固体物理教程》(6.5)和(6.3)式看得更清楚．电子的平均动能$\overline{E}$正比于费密能E_F^0，而费密能又正比于电子浓度$n^{2/3}$：

$$E_F^0=\frac{\hbar^2}{2m}(3n\pi^2)^{2/3},$$

$$\overline{E}=\frac{3}{5}E_F^0=\frac{3\hbar^2}{10m}(3n\pi^2)^{2/3}.$$

所以价电子的浓度越大，价电子的平均动能就越大．

7. 对比热和电导有贡献的仅是费密面附近的电子，二者有何本质上的联系？

［解　答］

对比热有贡献的电子是其能态可以变化的电子．能态能够发

生变化的电子仅是费密面附近的电子．因为，在常温下，费密球内部离费密面远的状态全被电子占据，这些电子从格波获取的能量不足以使其跃迁到费密面附近或以外的空状态上．费密面附近的电子吸收声子后能跃迁到费密面附近或以外的空状态上．

对电导有贡献的电子，即是对电流有贡献的电子，它们也是能态能够发生变化的电子．由《固体物理教程》(6.79)式

$$f=f_0+\frac{\partial f_0}{\partial E}e\tau(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\varepsilon})$$

可知，加电场后，电子分布发生了偏移．正是这偏移

$$\frac{\partial f_0}{\partial E}e\tau(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\varepsilon})$$

部分才对电流和电导有贡献．这偏移部分是能态发生变化的电子产生的．而能态能够发生变化的电子仅是费密面附近的电子．对电流和电导有贡献的电子仅是费密面附近电子的结论从《固体物理教程》(6.84)式

$$j_x=\frac{e^2}{4\pi^3}\int_{S_F}\tau v_x^2\,\frac{\mathrm{d}S}{|\nabla_k E|}\varepsilon_x$$

和立方结构金属的电导率

$$\sigma=\frac{e^2}{4\pi^3}\int_{S_F}\tau v_x^2\,\frac{\mathrm{d}S}{|\nabla_k E|}$$

看得更清楚．以上两式的积分仅限于费密面，说明对电导有贡献的只能是费密面附近的电子．

总之，仅仅是费密面附近的电子对比热和电导有贡献，二者本质上的联系是：对比热和电导有贡献的电子是其能态能够发生变化的电子，只有费密面附近的电子才能从外界获取能量发生能态跃迁．

8. 在常温下，两金属接触后，从一种金属跑到另一种金属的电子，其能量一定要达到或超过费密能与脱出功之和吗？

[解　答]

电子的能量如果达到或超过费密能与脱出功之和，该电子将成为脱离金属的热发射电子．在常温下，两金属接触后，从一种金属跑到另一种金属的电子，其能量通常远低于费密能与脱出功之和．假设接触前金属1和2的价电子的费密能分别为E_{F1}和E_{F2}，且$E_{F1}>E_{F2}$，接触平衡后电势分别为V_1和V_2．则两金属接触后，金属1中能量高于$E_{F1}-eV_1$的电子将跑到金属2中．由于V_1大于0，所以在常温下，两金属接触后，从金属1跑到金属2的电子，其能量只小于等于金属1的费密能．

9. 两块同种金属，温度不同，接触后，温度未达到相等前，是否存在电势差？为什么？

[解　答]

两块同种金属，温度分别为T_1和T_2，且$T_1>T_2$．在这种情况下，温度为T_1的金属高于E_F^0的电子数目，多于温度为T_2的金属高于E_F^0的电子数目．两块金属接触后，系统的能量要取最小值，温度为T_1的金属高于E_F^0的部分电子将流向温度为T_2的金属．温度未达到相等前，这种流动一直持续．期间，温度为T_1的金属失去电子，带正电；温度为T_2的金属得到电子，带负电，二者出现电势差．

10. 如果不存在碰撞机制，在外电场下，金属中电子的分布函数如何变化？

[解　答]

如果不存在碰撞机制，当有外电场ε后，电子波矢的时间变化率

$$\frac{d\boldsymbol{k}}{dt}=-\frac{e\varepsilon}{\hbar}.$$

上式说明，不论电子的波矢取何值，所有价电子在波矢空间的漂移速度都相同. 如果没有外电场 ε 时，电子的分布是一个费密球，当有外电场 ε 后，费密球将沿与电场相反的方向匀速刚性漂移，电子分布函数在波矢空间永远达不到一个稳定分布.

11. 为什么价电子的浓度越高，电导率越高？

［解　答］

电导 σ 是金属通流能力的量度. 通流能力取决于单位时间内通过截面积的电子数(参见思考题18). 但并不是所有价电子对导电都有贡献，对导电有贡献的是费密面附近的电子. 费密球越大，对导电有贡献的电子数目就越多. 费密球的大小取决于费密半径

$$\boldsymbol{k}_F=(3n\pi^2)^{1/3}.$$

可见电子浓度 n 越高，费密球越大，对导电有贡献的电子数目就越多，该金属的电导率就越高.

12. 电子散射几率与声子浓度有何关系？电子的平均散射角与声子的平均动量有何关系？

［解　答］

设波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的电子在单位时间内与声子的碰撞几率为 $\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\theta)$，则 $\Theta(\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\theta)$ 即为电子在单位时间内与声子的碰撞次数. 如果把电子和声子分别看成单原子气体，按照经典统计理论，单位时间内一个电子与声子的碰撞次数正比于声子的浓度.

若只考虑正常散射过程，电子的平均散射角 $\bar{\theta}$ 与声子的平均波矢 $\bar{q}$ 的关系为

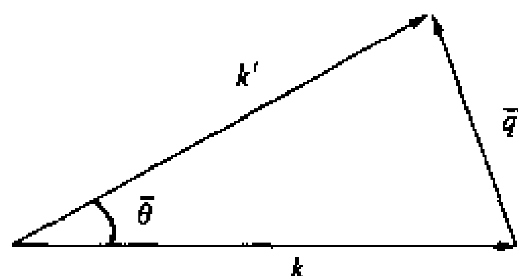


图 6.1　正常散射过程

由于$k=k'=k_F$，所以

$$\sin\frac{\bar{\theta}}{2}=\frac{\bar{q}}{2k_F}=\frac{\hbar\bar{q}}{2k_F\hbar}.$$

在常温下，由于$\bar{q}\ll k$，上式可化成

$$\bar{\theta}=\frac{\bar{q}}{k_F}=\frac{\hbar\bar{q}}{k_F\hbar}.$$

由上式可见，在常温下，电子的平均散射角与声子的平均动量$\hbar\bar{q}$成正比.

13. 甚低温下，固体比热与T^3成正比，电阻率与T^5成正比，T^2之差是何原因?

［解　答］

按照德拜模型，由《固体物理教程》(3.133)式可知，在甚低温下，固体的比热

$$C_V=\frac{12\pi^4Nk_B}{5}\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3.$$

而声子的浓度

$$\bar{n}=\frac{1}{V_c}\int_0^{\omega_m}\frac{D(\omega)\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_BT}-1}=\frac{3}{2\pi^2v_p^3}\int_0^{\omega_m}\frac{\omega^2\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_BT}-1},$$

作变量变换

$$x=\frac{\hbar\omega}{k_BT},$$

得到甚低温下

$$\bar{n}=\frac{Ak_B^3}{2\pi^2 v_p^3\hbar^3}T^3,$$

其中

$$A=\int_0^\infty \frac{x^2\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}.$$

可见在甚低温下,固体的比热与声子的浓度成正比.

按照《固体物理教程》§6.7纯金属电阻率的统计模型可知,纯金属的电阻率与声子的浓度和声子平均动量的平方成正比. 可见,固体比热与T^3成正比,电阻率与T^5成正比,T^2之差是出自声子平均动量的平方贡献上. 这一点可由《固体物理教程》(6.90)式得到证明. 由(6.90)可得声子平均动量的平方,

$$(\hbar\bar{q})^2=\left[\frac{\hbar v_p^3\int_0^{\omega_D}\frac{\omega^3\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_BT}-1}}{v_s^4\int_0^{\omega_D}\frac{\omega^2\mathrm{d}\omega}{\mathrm{e}^{\hbar\omega/k_BT}-1}}\right]^2=\frac{Bk_B^2v_p^6}{v_s^8}T^2,$$

其中

$$B=\frac{\int_0^\infty\frac{x^3\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}}{\int_0^\infty\frac{x^2\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x-1}}.$$

14. 霍耳电场与洛伦兹力有何关系?

[解 答]

霍耳电场是导电电子在洛伦兹力作用下产生的. 设金属的长度方向为x轴,电场ε沿x方向,磁场$\boldsymbol{B}$沿z轴方向,金属的宽度方向为y轴方向. 在此情况下,运动的电子将受到洛伦兹力

$$\boldsymbol{F}=-e(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B})$$

的作用. 该作用力指向负y方向,使电子在运动过程中向负y方向偏转,致使负y侧面的电子浓度增大,正y侧面的电子浓度减小.

其结果，如图6.2所示，使得导体的宽度方向产生了一个附加

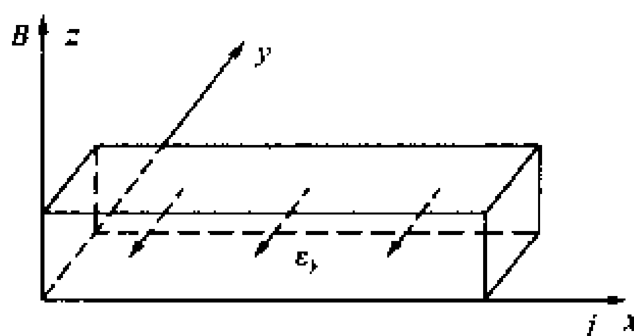


图6.2　霍耳电场

电场ε_y，即霍耳电场.

15. 如何通过实验来测定载流子是电子还是空穴？

[解　答]

由《固体物理教程》(6.109)可以看出，电子导电材料的霍耳系数是一负值. 通过实验测定出材料的霍耳系数，若霍耳系数是负值，则可断定载流子是电子，若霍耳系数是正值，则可断定载流子是空穴.

16. 磁场与电场，哪一种场对电子分布函数的影响大？为什么？

[解　答]

磁场与电场相比较，电场对电子分布函数的影响大. 因为磁场对电子的作用是洛伦兹力，洛伦兹力只改变电子运动方向，并不对电子作功. 也就是说，当只有磁场情况下，非磁性金属中价电子的分布函数不会改变. 但在磁场与电场同时存在的情况下，由子产生了附加霍耳电场，磁场对非磁性金属电子的分布函数的影响就显现出来. 但与电场相比，磁场对电子分布函数的影响要弱得多.

17. 为什么在开路状态下，传导电子能传输热流？

[**解　答**]

在开路状态下，温差引起的传导电流为0，说明单位时间内由温度高的区域穿过金属横截面流向温度低的区域的电子数，等于由温度低的区域穿过该横截面流向温度高的区域的电子数．但由温度高的区域穿过金属横截面流向温度低的区域的电子携带的热能，高于由温度低的区域穿过该横截面流向温度高的区域的电子所携带的热能．也就是说，尽管在开路状态下，温差引起的传导电流为0，但仍有热能由温度高的区域传输到温度低的区域．

18. 电导大的金属热导系数也大，其本质联系是什么？

[**解　答**]

以立方晶系金属为例，电导与电流的关系是

$$j_x=\sigma\varepsilon_x.$$

可见，电场强度ε_x一定，电导σ大，电流密度j_x就大．电导σ成为金属通流能力的量度．

热导系数与热能流密度的关系是

$$q_x=-k\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}.$$

可见，温度梯度一定，热导系数k大，热能流密度q_x就大．热导系数k成为金属传输热能流能力的量度．

通流能力取决于单位时间内通过截面积的电子数．而传输热能流能力取决于单位时间内通过截面积的电子数目．也就是说，二者传输能量的机制是相同的．因此，电导大的金属热导系数也大．

另外，由《固体物理教程》(6.126)可知，金属的热导系数

$$k=\frac{k_B^2\pi^2 n\tau_F T}{3m^*}=\frac{k_B^2\pi^2 T}{3e^2}\left(\frac{ne^2\tau_F}{m^*}\right).$$

对于立方晶系金属来说

$$\left(\frac{ne^2\tau_F}{m^*}\right)=\sigma.$$

可见立方晶系金属的热导率与电导率成正比，自然电导大的金属热导系数也大.

习　题

1. 一金属体积为V，价电子总数为N，以自由电子气模型

(1) 在绝热条件下导出电子气的压强为

$$P=\frac{2U_0}{3V}.$$

其中
$$U_0=\frac{3}{5}NE_F^0.$$

(2) 证明电子气体的体积弹性模量

$$K=\frac{5}{3}P=\frac{10U_0}{9V}.$$

[解　答]

(1) 在绝热近似条件下，外场力对电子气作的功W等于系统内能的增加dU，即

$$dU=W=-PdV,$$

式中P是电子气的压强. 由上式可得

$$P=-\frac{\partial U}{\partial V}.$$

在常温条件下，忽略掉温度对内能的影响，则由《固体物理教程》(6.5)式得

$$U=U_0=\frac{3}{5}NE_F^0=\frac{3}{5}N\frac{\hbar^2}{2m}\left(3\frac{N}{V}\pi^2\right)^{2/3}.$$

由此得到

$$P=-\frac{\partial U_0}{\partial V}=\frac{3}{5}N\frac{\hbar^2}{2m}(3N\pi^2)^{2/3}\cdot\frac{2}{3}(V)^{-5/3}=\frac{2U_0}{3V}.$$

(2) 由《固体物理教程》(2.11)式可知，体积弹性模量K与压强P和体积V的关系为

$$\frac{\partial P}{\partial V}=-\frac{K}{V}.$$

将

$$\frac{\partial P}{\partial V}=-\frac{3}{5}N\frac{\hbar^2}{2m}(3N\pi^2)^{2/3}\cdot\frac{2}{3}\frac{5}{3}(V)^{-8/3}=-\frac{10U_0}{9V^2}.$$

代入体积弹性模量K与压强P和体积V的关系式，得到

$$K=\frac{10U_0}{9V}.$$

2. 二维电子气的能态密度

$$N(E)=\frac{m}{\pi\hbar^2},$$

证明费密能

$$E_F=k_BT\ln\left[e^{n\pi\hbar^2/mk_BT}-1\right].$$

其中n为单位面积的电子数.

[解 答]

由已知条件可得单位面积金属的电子总数

$$n=\int_0^\infty N(E)f(E)\mathrm{d}E=\frac{m}{\pi\hbar^2}\int_0^\infty\frac{\mathrm{d}E}{e^{(E-E_F)/k_BT}+1}.$$

作变量变换

$$x=\frac{E-E_F}{k_BT},$$

则有

$$n=\frac{mk_BT}{\pi\hbar^2}\int_{-E_F/k_BT}^\infty\frac{\mathrm{d}x}{e^x+1}=\frac{mk_BT}{\pi\hbar^2}\int_{-E_F/k_BT}^\infty\frac{e^{-x}\mathrm{d}x}{e^{-x}+1}$$

$$=-\frac{mk_BT}{\pi\hbar^2}\ln(1+e^{-x})\Big|_{-E_F/k_BT}^{\infty}=\frac{mk_BT}{\pi\hbar^2}\ln(1+e^{E_F/k_BT}),$$

即

$$1+e^{E_F/k_BT}=e^{n\pi\hbar^2/mk_BT}.$$

由上式解得

$$E_F=k_BT\ln(e^{n\pi\hbar^2/mk_BT}-1).$$

3. 金属膨胀时，价带顶能级 E_C 发生移动

$$\Delta E_C=-E_1\frac{\Delta V}{V},$$

证明

$$E_1=\frac{2}{3}E_F.$$

[**解　答**]

解法一：

金属中自由电子的费密能

$$E_F=\frac{\hbar^2}{2m}(3n\pi^2)^{2/3}=\frac{\hbar^2}{2m}\left(3\frac{N}{V}\pi^2\right)^{2/3}=AV^{-2/3},$$

可认为是能带顶，式中

$$A=\frac{\hbar^2}{2m}(3N\pi^2)^{2/3}.$$

当金属体积膨胀后，体积由 V 变成了 $V'=V+\Delta V$，费密能变成了

$$\begin{aligned}E'_F&=A(V+\Delta V)^{-2/3}\\&=A(V)^{-2/3}\left(1+\frac{\Delta V}{V}\right)^{-2/3}\\&\approx A(V)^{-2/3}\left(1-\frac{2\Delta V}{3V}\right).\end{aligned}$$

费密能的变化量

$$\Delta E_F=E'_F-E_F=-E_F\left(\frac{2\Delta V}{3V}\right).$$

与已知条件比较可得

$$E_1=\frac{2}{3}E_F.$$

解法二：

由《固体物理教程》(5.103)式可知，自由电子的能态密度

$$N(E)=\frac{V}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}E^{1/2}.$$

电子总数

$$N=\int_0^{E_F}N(E)\mathrm{d}E=\frac{V}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}E_F^{3/2}.$$

金属膨胀后，能态密度增大，费密能级降低，但电子总数不变，即

$$N=\int_0^{E_F'}N'(E)\mathrm{d}E=\frac{V'}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}(E_F')^{3/2}.$$

由以上两式可解得

$$\Delta E_F=E_F'-E_F=A[(V')^{-2/3}-V^{-2/3}]=-E_F\left(\frac{2\Delta V}{3V}\right),$$

$$E_1=\frac{2}{3}E_F.$$

4. 由同种金属制做的两金属块，一个施加30个大气压，另一个承受一个大气压，设体积弹性模量为10^{11} N/m^2，电子浓度为5×10^{28}/m^3，计算两金属块间的接触电势差.

[**解　答**]

两同种金属在同一环境下，它们的费密能相同，之间是没有接触电势差的. 但当体积发生变化，两金属的导电电子浓度不同，它们之间将出现接触电势差. 设压强为0时金属的费密能为E_F，金属1受到一个大气压后，费密能为E_{F1}，金属2受到30个大气压后，费密能为E_{F2}，则由《固体物理教程》(6.25)式可知，金属1与金属2间的接触电势差

$$V_1-V_2=\frac{1}{e}(E_{F1}-E_{F2}).$$

由上边第3题可知

$$E_{F1}=E_F-\frac{2}{3}E_F\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_1,$$

$$E_{F2}=E_F-\frac{2}{3}E_F\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_2.$$

由《固体物理教程》(2.10)式可知，固体的体积变化ΔV与体积弹性模量K和压强P的关系为

$$P=-K\frac{\Delta V}{V},$$

所以

$$E_{F1}-E_{F2}=\frac{2}{3}E_F\left[\left(\frac{P_1}{K}\right)-\left(\frac{P_2}{K}\right)\right]=\frac{2E_F}{3K}(P_1-P_2).$$

两金属的接触电势差

$$\Delta V=V_1-V_2=\frac{2E_F}{3eK}(P_1-P_2)=\frac{\hbar^2}{3meK}(3n\pi^2)^{2/3}\cdot(P_1-P_2).$$

将

$m=9.110\times10^{-31}\text{kg}$，　$e=1.602\times10^{-19}\text{C}$，

$\hbar=1.055\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$，　$n=5\times10^{28}/\text{m}^3$，$K=10^{11}\text{N/m}^2$，

$P_1=10^5\text{N/m}^2$，　$P_2=30\times10^5\text{N/m}^2$

代入两金属的接触电势差式子，得

$$\Delta V=-9.58\times10^{-5}(\text{伏}).$$

5. 若磁场强度$\boldsymbol{B}$沿z轴，电流密度沿x轴，金属中电子受到的碰撞阻力为$-\boldsymbol{P}/\tau$，$\boldsymbol{P}$是电子的动量，试从运动方程出发，求金属的霍尔系数.

[解　答]

电子受的合力

$$F=\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t}=-\frac{P}{\tau}-e(\varepsilon+v\times B)=-\frac{mv}{\tau}-e(\varepsilon+v\times B). \qquad (1)$$

由于电子受的阻力与它的速度成正比，所以电场力与阻力平衡时的速度是最高平均速度，此时电子的加速度变为0，(1)式化成

$$v=-\frac{e\tau}{m}(\varepsilon+v\times B). \qquad (2)$$

因为电流的方向沿x轴，平衡后，电子沿z轴方向和y轴的速度分量为0. 因此，由(2)式得

$$v_x=-\frac{e\tau}{m}\varepsilon_x, \qquad (3)$$

$$0=-\frac{e\tau}{m}\varepsilon_y+\frac{e\tau B}{m}v_x. \qquad (4)$$

由以上两式得

$$\varepsilon_y=Bv_x=-\frac{e\tau B}{m}\varepsilon_x. \qquad (5)$$

ε_y 称为霍耳电场，其方向与磁场和电流方向的关系如图6.3所示.

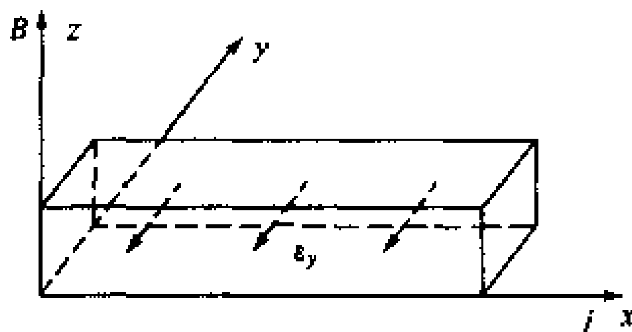


图6.3 霍耳电场

将电流密度

$$j_x=\sigma\varepsilon_x \qquad (6)$$

和(5)式一并代入霍耳系数

$$R_H=\frac{\varepsilon_y}{j_xB} \qquad (7)$$

得到

$$R_H = -\frac{e\tau}{m\sigma}. \tag{8}$$

将《固体物理教程》(6.85)式代入上式，并取 $m^* = m$ 得

$$R_H = -\frac{1}{ne}.$$

6. 试证金属的热导率

$$k = \frac{nl\pi^2 k_B^2 T}{3(2mE_F^0)^{1/2}}$$

其中 l 是费密面上电子的平均自由程.

[解　答]

由《固体物理教程》(6.63)式可知，金属中导电电子的弛豫时间 τ 满足以下关系式

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{k'} \Theta(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')(1-\cos\theta).$$

电子的波矢 $\boldsymbol{k}$ 在波矢空间内的分布十分密集，上式可用积分表示

$$\begin{aligned}\frac{1}{\tau} &= \sum_{k'} \Theta(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')(1-\cos\theta) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3}\int \Theta(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')(1-\cos\theta)\mathrm{d}\boldsymbol{k}' \\ &= \int_0^\pi \left[\frac{1}{(2\pi)^3}\int_0^\infty \Theta(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}')(1-\cos\theta)(k')^2\mathrm{d}k'\right]2\pi\sin\theta\mathrm{d}\theta.\end{aligned}$$

令

$$W(E,\theta) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int_0^\infty \Theta(k, k')(k')^2\mathrm{d}k',$$

则 $W(E,\theta)\mathrm{d}\Omega$ 是能量为 E 的电子在单位时间内被散射到立体角

$$\mathrm{d}\Omega = 2\pi\sin\theta\mathrm{d}\theta$$

内的几率. 如果散射是各向同性的，$W(E,\theta)$ 与 θ 无关，则

$$\frac{1}{\tau} = W(E)\int_0^\pi 2\pi(1-\cos\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta = 4\pi W(E).$$

上式说明，$1/\tau$ 就是能量为 E 的电子在单位时间内总的散射几率，也就是说 τ 是电子的平均自由时间.

由《固体物理教程》(6.126)式可知，金属的热导率

$$k=\frac{k_B^2 n\pi^2\tau_F}{3m}T,$$

式中 τ_F 是费密面上的电子的平均自由时间. 电子的平均自由时间 τ_F 和平均速度 v_F 与平均自由程 l 的关系是

$$l=v_F\tau_F.$$

而平均速度由下式求得

$$\frac{1}{2}mv_F^2=E_F^0.$$

于是得到

$$k=\frac{nl\pi^2k_B^2}{3(2mE_F^0)^{1/2}}T.$$

7. 设沿 xy 平面施加一电场，沿 z 轴施加一磁场，试证，在一级近似下，磁场不改变电子的分布函数，并用经典力学解释这一现象.

[解　答]

在只有磁场和电场情况下，《固体物理教程》(6.47)式化成

$$\frac{e}{\hbar}(\boldsymbol{\varepsilon}+\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B})\cdot\nabla_k f=\frac{f-f_0}{\tau}.$$

由上式可解得

$$f=f_0+\frac{e\tau}{\hbar}(\boldsymbol{\varepsilon}+\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B})\cdot\nabla_k f.$$

考虑到外界磁场和电场对电子的作用远小于原子对电子的作用，必有

$$\frac{e\tau}{\hbar}(\boldsymbol{\varepsilon}+\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{B})\cdot\nabla_k f\ll f_0,$$

$$\nabla_k f \approx \nabla_k f_0.$$

于是有相当好的近似

$$f = f_0 + \frac{e\tau}{\hbar}(\varepsilon + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}) \cdot \nabla_k f_0.$$

因为

$$\nabla_k f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial E} \nabla_k E = \frac{\partial f_0}{\partial E} \hbar \boldsymbol{v},$$

所以

$$f = f_0 + \frac{e\tau}{\hbar}(\varepsilon + \boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}) \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \hbar = f_0 + e\tau \frac{\partial f_0}{\partial E} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{v}.$$

可见在一级近似下，磁场对分布函数并无贡献．由经典理论可知，电子在磁场中运动受到一洛伦兹力 $-e\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{B}$，该力与电子的运动方向 $\boldsymbol{v}$ 垂直，它只改变电子的运动方向，并不增加电子的能量，即不改变电子的能态．也就是说，从经典理论看，磁场不改变电子的分布函数．

8. f_0 是平衡态电子分布函数，证明

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = -\left[T \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{E_F}{T}\right) + \frac{E}{T}\right] \frac{\partial f_0}{\partial E}.$$

[解　答]

金属中导电电子处于平衡态时，其分布函数

$$f_0 = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}.$$

令

$$(E - E_F)/k_B T = x,\ e^{(E-E_F)/k_B T} = y,$$

则有

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = \frac{\partial f_0}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial x}\left(\frac{\partial x}{\partial E_F} \frac{\partial E_F}{\partial T} + \frac{\partial x}{\partial T}\right)$$

$$= -\frac{1}{(1+y)^2} y \left[-\frac{1}{k_B T} \frac{\partial E_F}{\partial T} - \frac{(E - E_F)}{k_B T^2}\right]$$

$$=\frac{y}{(1+y)^2k_BT}\left[\frac{\partial E_F}{\partial T}+\frac{(E-F_F)}{T}\right]$$
$$=-\frac{\partial f_0}{\partial E}\left[T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{E_F}{T}\right)+\frac{E}{T}\right].$$

9. 立方晶系金属，电流密度 $\boldsymbol{j}$ 与电场 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 和磁场 $\boldsymbol{B}$ 的关系是

$$\boldsymbol{j}=\sigma_0\boldsymbol{\varepsilon}+\alpha\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{\varepsilon}+\beta[(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{\varepsilon})\boldsymbol{B}-B^2\boldsymbol{\varepsilon}],$$

试把此关系改写成

$$\boldsymbol{\varepsilon}=\rho_0\{\boldsymbol{j}+a(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{j})+b[(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{j})\boldsymbol{B}-B^2\boldsymbol{j}]\}.$$

[解 答]

立方晶系金属的电流密度 $\boldsymbol{j}$ 与电场 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 和磁场 $\boldsymbol{B}$ 的关系式是

$$\boldsymbol{j}=\sigma_0\boldsymbol{\varepsilon}+\alpha(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{\varepsilon})+\beta[(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{\varepsilon})\boldsymbol{B}-B^2\boldsymbol{\varepsilon}].$$

对大多数金属来说，$\tau_F\approx10^{-14}$秒，如果取 $m^*=m$，则有

$$\frac{e\tau_F}{m^*}\ll1,\ \alpha=\frac{e\tau_F}{m^*}\sigma_0\ll\sigma_0,\ \beta=\frac{e^2\tau_F^2}{(m^*)^2}\sigma_0\ll\alpha.$$

因此电流密度的主项

$$\boldsymbol{j}=\sigma_0\boldsymbol{\varepsilon}.$$

也即电场的主项

$$\boldsymbol{\varepsilon}=\rho_0\boldsymbol{j},$$

式中

$$\rho_0=\frac{1}{\sigma_0}$$

为立方晶系金属的电阻率. 由立方晶系金属的电流密度 $\boldsymbol{j}$ 与电场 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 和磁场 $\boldsymbol{B}$ 的关系式解得

$$\boldsymbol{\varepsilon}=\rho_0\{\boldsymbol{j}-\alpha(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{\varepsilon})-\beta[(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{\varepsilon})\boldsymbol{B}-B^2\boldsymbol{\varepsilon}]\}.$$

将电场的主项代入上式右端的 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 中，得到

$$\boldsymbol{\varepsilon}=\rho_0\{\boldsymbol{j}-\alpha\rho_0(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{j})-\beta\rho_0[(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{j})\boldsymbol{B}-B^2\boldsymbol{j}]\}$$
$$=\rho_0\{\boldsymbol{j}+a(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{j})+b[(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{j})\boldsymbol{B}-B^2\boldsymbol{j}],$$

其中

$$a=-\alpha\rho_0,\ b=-\beta\rho_0.$$

10. 有两种金属，价电子的能带分别为

$$E=Ak^2 \text{ 和 } E=Bk^2,$$

其中$A>B$，并已测得它们的费密能相等.

(1) 它们的费密速度哪个大?

(2) 在费密面上的电子的驰豫时间相等的情况下，哪种金属的电导率大?

[**解　答**]

(1) 已知A金属与B金属的费密能相等

$$E_{FA}=Ak_{FA}^2=E_{FB}=Bk_{FB}^2.$$

所以

$$\frac{k_{FA}}{k_{FB}}=\sqrt{\frac{B}{A}}.$$

金属中电子的费密半径k_F、费密速度v_F和有效质量m^*的关系是

$$m^* v_F=\hbar k_F.$$

A金属电子的有效质量

$$m_A^*=\left(\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}\right)_A=\frac{\hbar^2}{2A}.$$

B金属电子的有效质量

$$m_B^*=\left(\frac{\hbar^2}{\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}}\right)_B=\frac{\hbar^2}{2B}.$$

于是

$$\frac{v_{FA}}{v_{FB}}=\frac{k_{FA}m_B^*}{m_A^* k_{FB}}=\sqrt{\frac{A}{B}}.$$

因为$A>B$，所以A金属电子的费密速度大.

(2) 如果外电场沿x方向，则x方向的电场ε_x与电流密度j_x的关系(参见《固体物理教程》6.84式)为

$$j_x=\frac{e^2}{4\pi^3}\int_{S_F}\tau v_x^2\frac{\mathrm{d}S}{|\nabla_k E|}\varepsilon_x.$$

上式积分沿费密面进行. 将上式与

$$j_x=\sigma\varepsilon_x$$

比较，可得立方晶系金属的电导率

$$\sigma=\frac{e^2}{4\pi^3}\int_{S_F}\tau v_x^2\frac{\mathrm{d}S}{|\nabla_k E|}.$$

在费密面是一球面的情况下，上式积分为

$$\sigma=\frac{e^2}{4\pi^2}\frac{\tau_F v_{Fx}^2 4\pi k_F^2}{\hbar v_F}.$$

其中利用了$|\nabla_k E|=\hbar v$. 将关系式

$$v_{Fx}^2=\frac{1}{3}v_F^2,$$

代入电导率式得

$$\sigma=\frac{e^2\tau_F k_F^3}{3\pi^2 m^*}.$$

于是

$$\frac{\sigma_A}{\sigma_B}=\frac{k_{FA}^3 m_B^*}{m_A^* k_{FB}^3}=\sqrt{\frac{B}{A}}.$$

可见B金属的电导率大.

11. 求出一维金属中自由电子的能态密度、费密能级、电子的平均动能及一个电子对比热的贡献.

[解　答]

设一维一价金属有N个导电电子，晶格常数为a. 如图6.4所示，在$E-E+\mathrm{d}E$

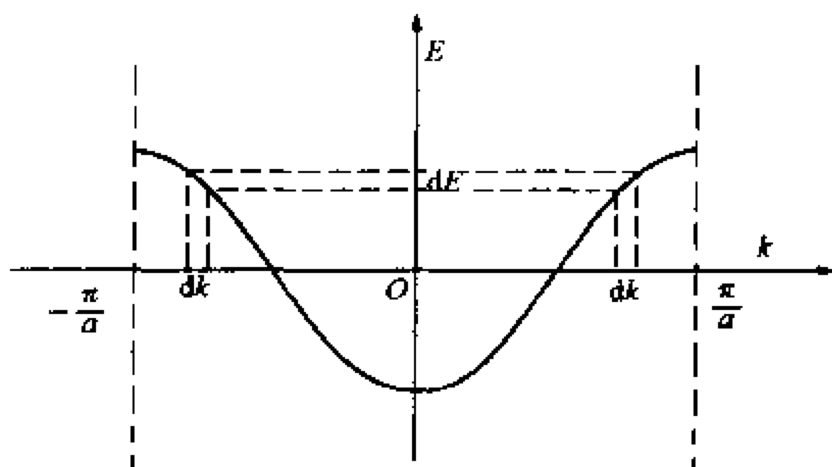


图6.4　一维金属中自由电子的能带

能量区间波矢数目为

$$\frac{Na}{2\pi}\cdot 2\mathrm{d}k.$$

利用自由电子的能量与波矢的关系

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m},$$

可得 $E-E+\mathrm{d}E$ 能量区间的量子态数目

$$\mathrm{d}z=2\,\frac{Na}{2\pi}\cdot 2\mathrm{d}k=\frac{Na\sqrt{2m}}{\pi\hbar}E^{-1/2}\mathrm{d}E.$$

由此得到能态密度

$$N(E)=\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}E}=\frac{Na\sqrt{2m}}{\pi\hbar}E^{-1/2}.$$

在绝对零度时，费密能级以下的量子态全被电子占据，所以有

$$N=\int_0^{E_F^0}N(E)\mathrm{d}E=\frac{Na\sqrt{2m}}{\pi\hbar}\int_0^{E_F^0}E^{-1/2}\mathrm{d}E=\frac{2Na\sqrt{2mE_F^0}}{\pi\hbar}.$$

由上式即可求得电子的费密能

$$E_F^0=\frac{\pi^2\hbar^2}{8ma^2}.$$

平均一个电子所具有的能量

$$\overline{E}=\frac{1}{N}\int_0^N E\mathrm{d}N$$

$$=\frac{1}{N}\int_0^\infty Ef(E)N(E)\mathrm{d}=\frac{a\sqrt{2m}}{\pi\hbar}\int_0^\infty E^{1/2}f(E)\mathrm{d}E,$$

其中 $f(E)$ 是电子费密分布函数. 利用分部积分,得到

$$\overline{E}=\frac{a\sqrt{2m}}{\pi\hbar}\int_0^\infty E^{1/2}f(E)\mathrm{d}E$$

$$=\frac{2a\sqrt{2m}}{3\pi\hbar}E^{3/2}f(E)\Big|_0^\infty-\frac{2a\sqrt{2m}}{3\pi\hbar}\int_0^\infty E^{3/2}\left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)\mathrm{d}E$$

$$=\frac{2a\sqrt{2m}}{3\pi\hbar}\int_0^\infty E^{3/2}\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)\mathrm{d}E.$$

利用《固体物理教程》(6.7)和(6.10)两式得

$$\overline{E}=\frac{2a\sqrt{2m}}{3\pi\hbar}\left[E_F^{3/2}+\frac{\pi^2}{8\sqrt{E_F}}(k_BT)^2\right].$$

平均一个电子对热容量的贡献为

$$C_{V_e}=\left(\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}\right)_V=\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{T}{T_F}\right)k_B,$$

其中利用了费密能与费密温度的关系

$$E_F=k_BT_F.$$

12. 对于二维金属,重复上述问题.

[**解　答**]

如图 6.5 所示,在绝对零度时,二维金属中导电电子(设为自由电子)在波矢平面内充满一费密圆. 自由电子的能量 $E=\hbar^2k^2/2m$,所以能量 $E\to E+\mathrm{d}E$ 区间的电子占据图中 $\mathrm{d}k$ 的范围. 在此范围内的波矢数目为

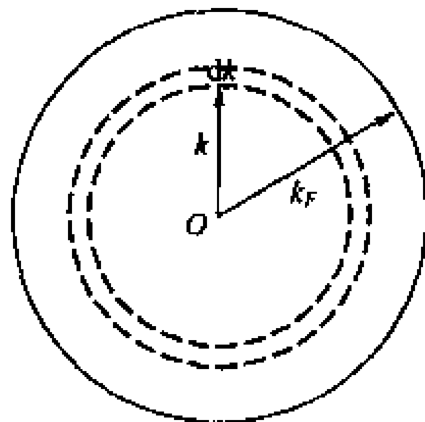


图 6.5　二维波矢空间

$$\frac{S}{(2\pi)^2}\cdot 2\pi k\mathrm{d}k,$$

其中

$$\frac{S}{(2\pi)^2}$$

是二维金属中导电电子的波矢密度，S 是金属面积. 由 $E=\hbar^2k^2/2m$ 得

$$k\mathrm{d}k=\frac{m\mathrm{d}E}{\hbar^2}.$$

能量 $E\to E+\mathrm{d}E$ 区间的量子态数目则为

$$\mathrm{d}z=2\,\frac{S}{(2\pi)^2}\cdot 2\pi\,\frac{m\mathrm{d}E}{\hbar^2}=\frac{mS}{\pi\hbar^2}\mathrm{d}E.$$

能态密度

$$N(E)=\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}E}=\frac{mS}{\pi\hbar^2}.$$

在绝对零度时，费密能级以下的量子态全被电子占据，所以有

$$N=\int_0^{E_F^0}N(E)\mathrm{d}E=\frac{mS}{\pi\hbar^2}\int_0^{E_F^0}\mathrm{d}E=\frac{mS}{\pi\hbar^2}E_F^0.$$

由上式可得

$$E_F^0=\frac{\pi n\,\hbar^2}{m}$$

其中 n 是金属中导电电子的密度. 可见二维金属中导电电子的费密半径为

$$k_F=(2\pi n)^{1/2}.$$

平均一个电子所具有的能量

$$\overline{E}=\frac{1}{N}\int_0^N E\mathrm{d}N=\frac{1}{N}\int_0^\infty Ef(E)N(E)\mathrm{d}E=\frac{m}{\pi n\,\hbar^2}\int_0^\infty Ef(E)\mathrm{d}E.$$

利用分部积分，得到

$$\overline{E}=\frac{m}{\pi n\,\hbar^2}\int_0^\infty Ef(E)\mathrm{d}E$$

$$=\frac{m}{2\pi n\hbar^2}E^2 f(E)\Big|_0^\infty-\frac{m}{2\pi n\hbar^2}\int_0^\infty E^2\left(\frac{\partial f}{\partial E}\right)\mathrm{d}E$$

$$=\frac{m}{2\pi n\hbar^2}\int_0^\infty E^2\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)\mathrm{d}E.$$

利用《固体物理教程》(6.7)和(6.10)两式得

$$\overline{E}=\frac{m}{2\pi n\hbar^2}\left(E_F^2+\frac{\pi^2}{3}(k_BT)^2\right).$$

平均一个电子对热容量的贡献为

$$C_{V_e}=\left(\frac{\partial\overline{E}}{\partial T}\right)_V=\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{T}{T_F}\right)k_B.$$

13. 证明热发射电子垂直于金属表面运动的平均动能为k_BT，平行于表面运动的平均动能也是k_BT.

［**解　答**］

当无外加电场，温度也不太高时，金属中的价电子是不会脱离金属的，因为金属中的价电子被原子实紧紧地吸引着，电子处于深度为E_0一势阱中. 如图6.6所示，要使最低能级上的电子逃离金属，它至少要从外界获得E_0的能量. 要使费密面上的电子逃离金属，它至少要从外界获得$\varphi=(E_0-E_F)$的能量.

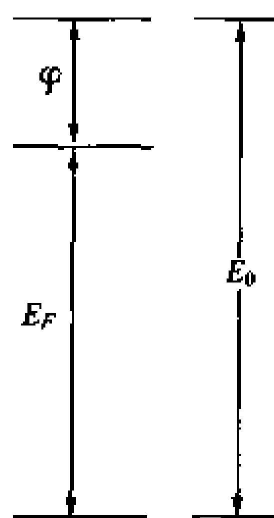


图6.6　深度为E_0势阱

为方便计，取一单位体积的金属. 在$\boldsymbol{k}$空间内$\mathrm{d}\boldsymbol{k}$范围内的电子数目

$$\mathrm{d}n=\frac{2}{(2\pi)^3}f(E)\mathrm{d}\boldsymbol{k},$$

其中

$$f(E)=\frac{1}{\mathrm{e}^{(E-E_F)/k_BT}+1}.$$

转换成速度空间，则在$\boldsymbol{v}\to\boldsymbol{v}+\mathrm{d}\boldsymbol{v}$区间的电子数目

$$\mathrm{d}n=2\left(\frac{m}{h}\right)^3\frac{\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z}{\mathrm{e}^{(E-E_F)/k_BT}+1},$$

式中利用了关系

$$m\boldsymbol{v}=\hbar\boldsymbol{k}.$$

对于能脱离金属的热发射电子，其能量E必须满足$(E-E_F)>\varphi$. 对大多数金属来说，$\varphi\gg k_BT$，所以必有

$$\mathrm{e}^{(E-E_F)/k_BT}=\mathrm{e}^{\left(\frac{1}{2}mv^2-E_F\right)/k_BT}\gg1$$

式中已取

$$E=\frac{1}{2}mv^2.$$

于是

$$\mathrm{d}n=2\left(\frac{m}{h}\right)^3\mathrm{e}^{E_F/k_BT}\mathrm{e}^{-mv^2/2k_BT}\mathrm{d}v_x\mathrm{d}v_y\mathrm{d}v_z.$$

设金属表面垂直于z轴，热发射电子沿z轴方向脱离金属，则要求

$$\frac{1}{2}mv_z^2\gg E_0.$$

而速度分量v_x、v_y可取任意值. 所以在区间$v_z\to v_z+\mathrm{d}v_z$的热发射电子数目

$$\mathrm{d}n(v_z)=2\left(\frac{m}{h}\right)^3\mathrm{e}^{E_F/k_BT}\mathrm{e}^{-mv_z^2/2k_BT}\mathrm{d}v_z\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-mv_y^2/2k_BT}\mathrm{d}v_y\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-mv_x^2/2k_BT}\mathrm{d}v_x.$$

利用积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-ax^2}\mathrm{d}x=\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

得到

$$\mathrm{d}n(v_z)=\frac{4\pi m^2k_BT}{h^3}\mathrm{e}^{E_F/k_BT}\mathrm{e}^{-mv_z^2/2k_BT}\mathrm{d}v_z.$$

垂直于金属表面的速度分量为 v_z 的电子，在单位时间内逃出金属表面的数目为

$$dN = v_z dn(v_z).$$

于是，热发射电子垂直于金属表面运动的平均能量

$$\overline{E_z} = \frac{\int \frac{1}{2} m v_z^2 dN}{\int dN} = \frac{\frac{m}{2}\int_{\sqrt{2E_0/m}}^{\infty} v_z^3 e^{-mv_z^2/2k_BT} dv_z}{\int_{\sqrt{2E_0/m}}^{\infty} v_z e^{-mv_z^2/2k_BT} dv_z}.$$

利用积分公式

$$\int_a^b e^{cx} dx = \frac{e^{cx}}{c}\bigg|_a^b,$$

$$\int_a^b x e^{cx} dx = \frac{e^{cx}}{c^2}(cx-1)\bigg|_a^b$$

得到

$$\overline{E}_z = E_0 + k_B T.$$

E_0 是金属中的电子脱离原子实的吸引所需要的最低能量，在克服原子实的吸引脱离金属的过程中，这部分能量已经消耗掉了. 因此脱离金属的电子垂直于金属表面运动的平均动能为

$$k_B T.$$

因为在 $\boldsymbol{v} \to \boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}$ 速度区间的电子，在单位时间内逃出金属表面的数目为

$$dN' = v_z dn.$$

所以，热发射电子平行于金属表面运动的平均动能

$$\overline{E}_{xy} = \frac{\int \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2) dN'}{\int dN'}$$

$$= \frac{\frac{m}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\left[\int_{\sqrt{2E_0/m}}^{\infty} v_z (v_x^2 + v_y^2) e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2k_BT} dv_z\right] dv_x dv_y}{\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\left[\int_{\sqrt{2E_0/m}}^{\infty} v_z e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2k_BT} dv_z\right] dv_x dv_y}.$$

利用积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}},$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \cdots (2n-1)}{2^n a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}},$$

得到热发射电子平行于金属表面运动的平均动能为

$$\overline{E_{xy}} = k_B T.$$

14. 证明，当 $k_B T \ll E_F^0$ 时，电子数目每增加一个，则费密能变化

$$\Delta E_F^0 = \frac{1}{N(E_F^0)},$$

其中 $N(E_F^0)$ 为费密能级处的能态密度.

[解　答]

由《固体物理教程》(6.3)式可得

$$E_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m}(3n\pi^2)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\frac{N}{V_c}\pi^2\right)^{2/3} = AN^{2/3},$$

式中

$$A = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi^2}{V_c}\right)^{2/3}.$$

当电子每增加一个，费密能的变化

$$\Delta E_F = A(N+1)^{2/3} - AN^{2/3}.$$

因为导电电子数目很大，所以

$$(N+1)^{2/3} = N^{2/3}\left(1+\frac{1}{N}\right)^{2/3} \approx N^{2/3}\left(1+\frac{2}{3N}\right).$$

于是

$$\Delta E_F = \frac{2A}{3N^{1/3}} = \frac{1}{\frac{V_c}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{\hbar}{\sqrt{2m}}\left(3\frac{N}{V_c}\pi^2\right)^{1/3}}.$$

由《固体物理教程》(5.103)式可知，自由电子的能态密度

$$N(E_F^0)=\frac{V_c}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}(E_F^0)^{1/2}=\frac{V_c}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\cdot\frac{\hbar}{\sqrt{2m}}\left(3\frac{N}{V_c}\pi^2\right)^{1/3}.$$

由此可得

$$\Delta E_F=\frac{1}{N(E_F^0)}.$$

15. 每个原子占据的体积为 a^3，绝对零度时价电子的费密半径为

$$k_F^0=\frac{(6\pi^2)^{1/3}}{a},$$

计算每个原子的价电子数目.

［**解　答**］

由《固体物理教程》(6.4)式可知，在绝对零度时导电电子的费密半径

$$k_F^0=(3n\pi^2)^{1/3}.$$

现在已知一金属导电电子的费密半径

$$k_F^0=\frac{(6\pi^2)^{1/3}}{a},$$

所以，该金属中导电电子的密度

$$n=\frac{2}{a^3}.$$

a^3 是一个原子占据的体积，由此可知，该金属的原子具有两个价电子.

16. 求出绝对零度时费密能 E_F^0、电子浓度 n、能态密度 $N(E_F^0)$ 及电子比热 C_V^e 与费密半径 k_F^0 的关系.

［**解　答**］

绝对零度时电子的费密半径

$$k_F^0=(3n\pi^2)^{1/3}.$$

电子浓度 n 与费密半径的关系是

$$n=\frac{(k_F^0)^3}{3\pi^2}.$$

由《固体物理教程》(6.3)式可得到绝对零度时电子的费密能与费密半径的关系为

$$E_F^0=\frac{\hbar^2}{2m}(3n\pi^2)^{2/3}=\frac{\hbar^2(k_F^0)^2}{2m}.$$

由《固体物理教程》(5.103)式可知，自由电子的能态密度是

$$N(E)=\frac{V_c}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}E^{1/2}.$$

由此可得

$$N(E_F^0)=\frac{V_c}{2\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}(E_F^0)^{1/2}=\frac{V_c m}{\pi^2\hbar^2}k_F^0.$$

由《固体物理教程》(6.13)式知平均一个电子对热容量的贡献为

$$C_V=\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{T}{T_F^0}\right)k_B.$$

因为

$$T_F^0=\frac{E_F^0}{k_B}=\frac{\hbar^2(k_F^0)^2}{2mk_B},$$

所以一个电子的热容与费密半径的关系为

$$C_V=\frac{\pi^2 m k_B^2}{\hbar^2(k_F^0)^2}T.$$

17. 经典理论认为，所有价电子都参与导电，电流密度 j 与所有电子的漂移速度 v_d 的关系是

$$j=nev_d.$$

已知铜的电子浓度 $n=10^{29}/\mathrm{m}^3$，$j=5\times10^4\mathrm{A/m}^3$，试比较费密速度 v_F 和漂移速度 v_d.

[解 答]

$\hbar k_F$ 是费密面上电子的动量，电子的费密速度则为

$$v_F=\frac{\hbar k_F}{m}=\frac{\hbar(3n\pi^2)^{1/3}}{m}.$$

将漂移速度

$$v_d=\frac{j}{ne}$$

与费密速度比较，得

$$\frac{v_d}{v_F}=\frac{jm}{ne\hbar(3n\pi^2)^{1/3}}.$$

将

$$e=1.602\times10^{-19}\text{C},\ m=9.110\times10^{-31}\text{kg},\ \hbar=1.055\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$$
$$n=10^{29}/\text{m}^2,\ j=5\times10^4\,\text{A}/\text{m}^2$$

代入上式，得到

$$\frac{v_d}{v_F}=1.877\times10^{-12}.$$

可见如果认为所有价电子都参与导电，则价电子的漂移速度将远小于费密面上电子的速度. 这一点也不难理解，因为量子理论认为，参与导电的电子只是费密面附近的少数电子. 如果把费密面附近的电子对电流的贡献也粗略地写成

$$j=n'ev_F,$$

由于 $n'\ll n$，所以 $v_F\gg v_d$.

18. 电子漂移速度 v_d 满足方程

$$m\left(\frac{d\boldsymbol{v}_d}{dt}+\frac{\boldsymbol{v}_d}{\tau}\right)=-e\varepsilon,$$

试确定稳定态时交变电场下的电导率

$$\sigma(\omega)=\sigma(0)\left[\frac{1+i\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}\right].$$

[解 答]

设交变电场

$$\varepsilon=\varepsilon_0 e^{i\omega t},$$

则电子漂移速度满足的方程变成

$$\frac{dv_d}{dt}+\frac{v_d}{\tau}=-\frac{e}{m}\varepsilon_0 e^{i\omega t}.$$

设上式的特解为

$$Ae^{i\omega t},$$

则 A 满足的方程为

$$i\omega A+\frac{A}{\tau}=-\frac{e\varepsilon_0}{m}.$$

由上式得到

$$A=-\frac{e\tau\varepsilon_0}{m(1+i\omega\tau)}.$$

齐次方程

$$\frac{d\boldsymbol{v}_d}{dt}+\frac{\boldsymbol{v}_d}{\tau}=0$$

的通解为

$$\boldsymbol{B}e^{-t/\tau}.$$

电子漂移速度满足的方程的解为

$$\boldsymbol{v}_d=\boldsymbol{B}e^{-t/\tau}-\frac{e\tau\varepsilon_0}{m(1+i\omega\tau)}e^{i\omega t}.$$

当电子达到稳定态后，上式右端的第一项趋于0. 于是

$$\boldsymbol{v}_d=-\frac{e\tau\varepsilon_0}{m(1+i\omega\tau)}e^{i\omega t}.$$

按照经典理论，电流密度$\boldsymbol{j}$与漂移速度$\boldsymbol{v}_d$，电导σ和电场强度ε的关系为

$$\boldsymbol{j}=-ne\boldsymbol{v}_d=\frac{ne^2\tau\varepsilon_0 e^{i\omega t}}{m(1+i\omega t)}=\sigma(\omega)\varepsilon.$$

由上式得

$$\sigma(\omega)=\sigma(0)\left[\frac{1-i\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}\right],$$

其中

$$\sigma(0)=\frac{ne^2\tau}{m}.$$

如果设电场为

$$\varepsilon=\varepsilon_0 e^{-i\omega t},$$

则有

$$\sigma(\omega)=\sigma(0)\left[\frac{1+i\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}\right].$$

19. 求出立方晶系金属的积分 P_1、P_2 和 P_3.

［**解　答**］

由《固体物理教程》(6.119)，(6.120)和(6.123)三式得

$$P_1=\frac{1}{4\pi^3}\int \tau v_x^2\frac{\partial f_0}{\partial E}\frac{\mathrm{d}E\mathrm{d}S}{|\nabla_k E|},$$

$$P_2=\frac{1}{4\pi^3}\int \tau v_x^2\frac{\partial f_0}{\partial E}E\frac{\mathrm{d}E\mathrm{d}S}{|\nabla_k E|},$$

$$P_3=\frac{1}{4\pi^3}\int \tau v_x^2\frac{\partial f_0}{\partial E}E^2\frac{\mathrm{d}E\mathrm{d}S}{|\nabla_k E|}$$

以上三式中的面积分是在一个等能面上进行，对于等能面是球面的情况，面积分的值

$$S=4\pi k^2.$$

自由电子的能量

$$E=\frac{\hbar^2k^2}{2m},$$

所以面积分化成

$$S=\frac{8\pi mE}{\hbar^2}.$$

因为v_x是电子的平均速度在x方向的分量，所以

$$v_x^2=\frac{1}{3}v^2=\frac{2}{3m}\left(\frac{1}{2}mv^2\right)=\frac{2E}{3m}.$$

另外

$$|\nabla_k E|=|\hbar v|=\hbar v=\hbar\sqrt{\frac{2E}{m}}.$$

于是(6.119)，(6.120)和(6.123)三式化为

$$P_1=-\frac{2\sqrt{2m}}{3\pi^2\hbar^3}\int \tau E^{3/2}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\mathrm{d}E,$$

$$P_2=-\frac{2\sqrt{2m}}{3\pi^2\hbar^3}\int \tau E^{5/2}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\mathrm{d}E,$$

$$P_3=-\frac{2\sqrt{2m}}{3\pi^2\hbar^3}\int \tau E^{7/2}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right)\mathrm{d}E,$$

利用《固体物理教程》(6.7)和(6.10)两式进一步得到

$$P_1=-\frac{2\tau_F\sqrt{2m}}{3\pi^2\hbar^3}\left[E_F^{3/2}+\frac{\pi^2}{8\sqrt{E_F}}(k_BT)^2\right],$$

$$P_2=-\frac{2\tau_F\sqrt{2m}}{3\pi^2\hbar^3}\left[E_F^{5/2}+\frac{5\pi^2\sqrt{E_F}}{8}(k_BT)^2\right],$$

$$P_3=-\frac{2\tau_F\sqrt{2m}}{3\pi^2\hbar^3}\left[E_F^{7/2}+\frac{35\pi^2}{24}E_F^{3/2}(k_BT)^2\right],$$

20. 利用上题结果，求出热导系数

$$k=\frac{\pi^2k_B^2n\tau T}{3m}.$$

[**解　答**]

将上题的P_1，P_2和P_3代入《固体物理教程》(6.125)式，得立方金属导电电子的热导率

$$k=\frac{2\tau_F\sqrt{2m}}{3\pi^2\hbar^3}\frac{\pi^2E_F^{3/2}k_B^2}{3}T.$$

将自由电子的费密能

$$E_F=\frac{\hbar^2}{2m}(3n\pi^2)^{2/3}$$

代入立方金属导电电子的热导率，得

$$k=\frac{\pi^2k_B^2n\tau_F}{3m}T.$$

21. 证明

$$P_1T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{E_F^0}{T}\right)+\frac{P_2}{T}<0.$$

[解　答]

仅在 x 方向存在温度梯度的情况下，由《固体物理教程》(6.118)式可知，金属中的电流密度

$$j_x=-e\left[P_1T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{E_F}{T}\right)+\frac{P_2}{T}\right]\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}-eP_1\frac{\partial E_F}{\partial n}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}-e^2P_1\varepsilon_x.$$

设金属的左端温度保持为 T_1，右端温度保持为 T_2，$T_2>T_1$，定义 x 正方向由左向右，则温度梯度方向与 x 方向同向，电子由高温区向低温区扩散，方向与温度梯度反向，电流的方向与温度梯度同向. 扩散刚开始时，电子的浓度梯度$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}$和温差电场 ε_x 都为 0，电流与温度梯度的方向一致，则只有

$$P_1T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{E_F}{T}\right)+\frac{P_2}{T}<0.$$

当达到平衡后，电子的浓度梯度$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}$和温差电场 ε_x 的方向都与 x 方向反向，电子浓度梯度引起的反向扩散电流

$$-eP_1\frac{\partial E_F}{\partial n}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}x}$$

和温差电场引起的反向漂移电流

$$-e^2P_1\varepsilon_x$$

与正向温差电流

$$-e\left[P_1T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{E_F}{T}\right)+\frac{P_2}{T}\right]\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}$$

反向，条件

$$P_1T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{E_F}{T}\right)+\frac{P_2}{T}<0$$

更不可少.

其实此问题用6.19题的结果也可证明. 忽略费密能随温度的变化，则

$$P_1T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{E_F}{T}\right)+\frac{P_2}{T}=\frac{1}{T}(P_2-P_1E_F).$$

将6.19题的P_1和P_2代入上式，得

$$P_1T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{E_F}{T}\right)+\frac{P_2}{T}=\frac{1}{T}(P_2-P_1E_F)$$

$$=\frac{-2\tau_F\sqrt{2m}}{3\pi^2\hbar^3T}\left[E_F^{5/2}+\frac{5\pi^2\sqrt{E_F}}{8}(k_BT)^2-E_F^{5/2}-\frac{\pi^2\sqrt{E_F}}{8}(k_BT)^2\right]$$

$$=\frac{-k_B^2\tau_F\sqrt{2mE_F}}{3\hbar^3}T<0$$

22. 当金属中存在温度梯度时，电子分布函数$f(\boldsymbol{k})$可以看成是平衡分布函数f_0的刚性平移，证明平移量为.

$$-\frac{\tau}{\hbar}\left\{\left[T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{E_F}{T}\right)+\frac{E}{T}\right]\nabla T+\frac{\partial E_F}{\partial n}\nabla n+e\boldsymbol{\varepsilon}\right\}.$$

［**解　答**］

当金属中存在温度梯度时，导电电子的分布函数变成了（参见《固体物理教程》6.116式）

$$f=f_0+\frac{\partial f_0}{\partial E}\tau\boldsymbol{v}\cdot\left\{\left[T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{E_F}{T}\right)+\frac{E}{T}\right]\nabla T+\frac{\partial E_F}{\partial n}\nabla n+e\boldsymbol{\varepsilon}\right\}.$$

其中$\boldsymbol{v}$是电子的平均速度，n是电子浓度，$\boldsymbol{\varepsilon}$是温差电场. 将

$$\nabla_k f_0=\frac{\partial f_0}{\partial E}\nabla_k E=\frac{\partial f_0}{\partial E}\hbar\boldsymbol{v}$$

代入上式得到

$$f=f_0+\frac{\tau}{\hbar}\nabla_k f_0\cdot\left\{\left[T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{E_F}{T}\right)+\frac{E}{T}\right]\nabla T+\frac{\partial E_F}{\partial n}\nabla n+e\boldsymbol{\varepsilon}\right\}.$$

将上式与下式

$$f(\boldsymbol{u}+\mathrm{d}\boldsymbol{u})=f(\boldsymbol{u})+\nabla_u f\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{u}$$

比较得到

$$f(\boldsymbol{k})=f_0\left(\boldsymbol{k}-\left[-\frac{\tau}{\hbar}\left\{\left[T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{E_F}{T}\right)+\frac{E}{T}\right]\nabla T+\frac{\partial E_F}{\partial n}\nabla n+e\boldsymbol{\varepsilon}\right\}\right]\right).$$

上式表明，当金属中存在温度梯度时，导电电子的分布函数$f(\boldsymbol{k})$可看成平衡分布函数$f_0(\boldsymbol{k})$在波矢空间里的刚性平移，平移量为

$$-\frac{\tau}{\hbar}\left\{\left[T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{E_F}{T}\right)+\frac{E}{T}\right]\nabla T+\frac{\partial E_F}{\partial n}\nabla n+e\boldsymbol{\varepsilon}\right\}.$$

参 考 书 目

1. 黄昆,韩汝琦,固体物理学,高等教育出版社,(1988).
2. 方俊鑫,陆栋,固体物理学,上海科学技术出版社,(1980)
3. 刘友之,聂向富,蒋生蕊,固体物理学习题指导,高等教育出版社,(1988).
4. 陈金富,固体物理学,高等教育出版社,(1986).
5. N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, New York, (1976).
6. C. Kittle, Introduction to Solid State Physics, 5ed, John Wiley & Sons, (1976).
7. C. Kittle, Introduction to Solid State Physics, 6ed, John Wiley & Sons, (1986).
8. J. M. Ziman, Principle of the Theory of Solids, 2ed, Cambridge University Press, (1972).
9. J. Callaway, Quantum Theory of the Solid State Physics, Academic Press, New York, (1974).
10. O. Madelung, Introduction to Solid State Theory, Springer-Verlag, Berlin, (1978).

常用物理常数

物理量	符 号	数 值
真空中的光速	c	2.998×10^{8} m/s
电子电荷	e	1.602×10^{-19} C
电子静止质量	m	9.110×10^{-31} kg
真空介电常数	ε_0	8.854×10^{-12} F/m
真空导磁率	μ_0	$4\pi\times10^{-7}$ H/m
普朗克常数	h	6.626×10^{-34} J·s
	$\hbar$	1.055×10^{-34} J·s
玻尔兹曼常数	k_B	1.381×10^{-23} J/K
普适气体常数	R	8.314J/mol·K
玻尔半径	a_0	5.292×10^{-11} m
阿伏加德罗常数	N_0	6.022×10^{23}/mol
原子质量单位	amu	1.661×10^{-27} kg
质子静止质量	m_p	1.673×10^{-27} kg
中子静止质量	m_n	1.675×10^{-27} kg
一电子伏特	1 eV	1.602×10^{-19} J

[General Information]
书名=固体物理概念题和习题指导
作者=
页数=266
SS号=0
出版日期=